DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Dreizehnter Jahrgang | 4. September 1925 | Heft 36

Chemische und physikalische Studien zum Mineral-, insbesondere zum Eisenstoffwechsel.

Von Oskar Baudisch u. Lars A. Welo, New-York.

(Mitteilung aus dem Rockefeller-Institut für medizinische Forschung, New-York.)

I.

Über das Altern von natürlichen Mineralquellen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Mineralquellen an der Stelle, wo sie zutage treten, ganz besondere therapeutische Wirkungen auslösen können und daß die Heilkraft des frischen Wassers oft schon im Verlaufe von Stunden abklingt, um schließlich vollkommen zu verschwinden. Die besondere Heilwirkung gewisser Quellen für bestimmte Krankheiten ist in den meisten Fällen durch mündliche Überlieferung aus alter Zeit bekanntgeworden. Die Bevölkerung eines Ortes wußte z. B., daß eine bestimmte Quelle Augenkrankheiten heilt, wenn man das eben aus dem Erdinnern tretende Wasser zum Waschen der Augen benutzte. Für die Tatsache konnte weder von Laien noch von Wissenschaftlern eine Erklärung gegeben werden, und besonders das rasche Abklingen der Wirksamkeit des Wassers machte das Ganze nur noch geheimnisvoller. Gewisse ärztliche und wissenschaftliche Kreise stellten sich solchen alten Volkserfahrungen oft ablehnend gegenüber, da die chemische Analyse und sonstige physikalische oder physiologische Prüfung des Wassers keine Anhaltspunkte für eine Besonderheit der Heilquelle gab.

Mit der Entdeckung der Radioaktivität änderte sich mit einem Schlage die Situation, denn nun konnte man rein wissenschaftlich messen und bestimmen, daß gewisse Quellen starke Radioaktivität besitzen, welche schon nach kurzer Zeit vollkommen verschwindet. Da sich mit der Anwesenheit von Radioaktivität eine gewisse Heilwirkung leicht verknüpfen ließ und in vielen Fällen auch einwandfrei bewiesen wurde, war wieder einmal durch exakte wissenschaftliche Versuche ein alter Volksglauben bestätigt worden. Mit der Auffindung der Radioaktivität war aber die Erklärung der Heilwirkung gewisser Quellen noch lange nicht erschöpft, denn es gibt viele Quellen, welche beim Zutagetreten besondere Heilwirkungen besitzen, ohne daß man eine namhafte Radioaktivität in ihnen finden würde. Auch bei diesen Quellen findet man meistens ein rasches Abklingen der therapeutischen Wirkung, doch ist hier diese biologisch und therapeutisch wichtige Eigenschaft vollkommen unerklärbar geblieben. Die bloße Tatsache, daß diese Quellen reichlich mineralische Bestandteile enthalten, genügt noch lange nicht, um ihre Heilwirkung zu erklären, da die aus der Quelle isolierten und wieder in Lösung gebrachten Salze nicht mehr die therapeutischen Wirkungen der frischen Quelle besitzen. Über derartige Verhältnisse sind in vielen Badeorten der ganzen Welt, besonders auch in Franzensbad und Wildungen, eingehende Versuche gemacht worden, welche alle zu dem Endresultat führten, daß in der frischen Quelle ein X-Faktor vorhanden sein müsse, der uns bisher verborgen blieb. Es steht somit die Tatsache fest, daß auch nichtradioaktive Mineralquellen, wenn sie an die Erdoberfläche treten, andere biologische und therapeutische Eigenschaften besitzen als kurze Zeit gealterte Quellen und daß unsere bisherigen chemischen und physikalischen Methoden versagen, diese alte Erfahrungstatsache wissenschaftlich zu begründen.

Die therapeutische Wirkung von Mineralquellen ist logischerweise in erster Linie mit den gelösten anorganischen Bestandteilen des Wassers in Beziehung gebracht worden.

Um die festen Bestandteile, d. h. den anorganischen Rückstand des Wassers durch Versand in ausgedehntestem Maße therapeutisch verwerten zu können, wurden viele Versuche angestellt, die anorganischen Salze daraus unverändert zu gewinnen. Entfernung des Wassers im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur ließen erhoffen, die gelösten Bestandteile in unveränderter Form in krystallisiertem Zustand zu gewinnen. Wieder in Lösung gebracht und unter evtl. Hinzufügung der ursprünglich gelösten Gase, sollte man ein Mineralwasser erhalten, welches alle Eigenschaften des natürlichen, von der Quelle entnommenen Mineralwassers besitzt. In den meisten Fällen gelang es nicht einmal, die ursprünglich in Lösung befindlichen Salze nach ihrer Abscheidung wieder vollständig in Lösung zu bringen, und wenn es auch gelang, so zeigten diese künstlichen Mineralwässer nicht mehr die gleiche therapeutische Wirkung wie das frische aus der Erde austretende.

Aus diesen Tatsachen konnte man schließen, daß sich die anorganischen Salze des frischen Mineralwassers in einem labilen, „aktiven" Zustand befinden, welcher sich im Laufe einer gewissen Zeit in einen stabilen, „inaktiven" umwandelt. Am auffallendsten sind die Veränderungen eines frischen, krystallklaren Mineralwassers, wenn es größere Mengen Eisen enthält. Bleibt es in einem offenen Gefäße an der Luft stehen, so tritt oft schon im Laufe von wenig Minuten ein Opalisieren, ein und nach und nach scheidet sich festes, rötlichbraunes Eisenoxydhydrat aus. Es ist leicht zu verstehen, daß Heilquellen spezifische, mit der Heilwirkung

in Verbindung stehende Eigenschaften zum Teil verlieren, wenn sich aus ihnen beim Altern ursprünglich gelöste Bestandteile, z. B. Eisenhydrate, in fester Form ausscheiden.

Aus vielen Beobachtungen und aus alten balneo-therapeutischen Erfahrungen geht jedoch hervor, daß die frischen Quellen auch ohne auffallende äußere Veränderung an ihrer Heilkraft Einbuße erleiden. R. GLÉNARD fand, gelegentlich seiner Untersuchungen über die Mineralwässer von VICHY, daß das frische, aus der Erde tretende Wasser spezifische katalytische Eigenschaften besitzt. So z. B. zersetzt es Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und molekularen Sauerstoff (Katalase), gleichzeitig zeigt es aber auch peroxydase Wirkung, so wird z. B. eine farblose Lösung von Benzidin in Wasserstoffsuperoxyd intensiv blau gefärbt. Diese katalytischen Eigenschaften verschwinden allmählich. GLÉNARD ist geneigt, in dieser Eigenschaft ein wesentliches Moment zu erblicken, durch das sich das frisch von der Quelle entnommene Wasser von Versandwasser unterscheidet. K. ZÖRKENDÖRFER fand an den Franzensbader Mineralquellen ganz ähnliche Erscheinungen, jedoch blieb der Grund, warum nur die frischen Quellen katalytische Eigenschaften besitzen, vollkommen unbekannt. Um in das Wesen dieser unbekannt gebliebenen Eigenschaften natürlicher Mineralquellen eindringen zu können, mußte man zunächst nach neuen Forschungsmethoden suchen, da die Anwendung der alten (chemische Analyse, Leitfähigkeit usw.) keinen Aufschluß brachte.

Als Beginn eines systematischen Studiums der katalytischen und therapeutischen Wirkung von Mineralsalzen, besonders von gelösten Eisensalzen in natürlichen Mineralquellen, erschien es uns notwendig, zunächst mit dem Studium der Eisensalze selbst zu beginnen und die im Laboratorium gemachten Erfahrungen später auf die natürlichen Verhältnisse zu übertragen.

C. NEUBERG hat sich mit dem Studium der eisenhaltigen Mineralquellen beschäftigt und ihre Anwendung als Lichtkatalysatoren bearbeitet. Wir verwandten als Reagens für unsere Untersuchung in erster Linie Magnetismus und hofften mit Hilfe dieser noch wenig durchforschten, wichtigen Eigenschaft der Eisensalze, zu neuen Resultaten zu kommen. Trotzdem sich unsere Arbeiten noch im Anfangsstadium befinden, haben wir mit Hilfe von Magnetismus bereits ganz neue Momente in das Studium der Eisenkatalyse bringen können, worüber im folgenden kurz berichtet werden soll. Die magnetischen Messungen und ausführlichen physikalischen Ergebnisse sind an anderer Stelle im Druck.

In den meisten natürlichen Mineralquellen ist das Eisen in Form von Ferrobicarbonat gelöst enthalten. Aus diesen Carbonaten bilden sich durch Luftzutritt die Hydroxyde, welche sich als feste Niederschläge abscheiden.

Von vornherein schien es nicht besonders aussichtsreich, daß bei den seit ältester Zeit bekannten Eisenverbindungen neue, unbekannt gebliebene Eigenschaften gefunden werden könnten. Wie aus dem folgenden zu ersehen ist, haben wir eine Reihe neuer biologisch wichtiger Eigenschaften der Eisensalze gefunden, welche zu einem weiteren gründlichen Studium ermuntern. Wir beschäftigen uns in erster Linie mit der Erforschung der Eisenbicarbonate und Carbonate und der Eisenhydroxyde bzw. Eisenoxyde. Die Eisencarbonate spielen zweifellos die wichtigste Rolle im Stoffwechsel der Pflanzen, zumal aus den Untersuchungen von WARBURG hervorgeht, daß bei der Kohlensäureassimilation, jener Grundreaktion alles Lebens auf unserem Planeten, die Vereinigung von Eisen mit Kohlensäure eine wichtige Rolle spielt.

Wir begannen unsere Versuche mit der Vereinigung von Eisen und Kohlensäure im Reagensglas. Läßt man metallisches Eisen mit dem Gas CO_2 in wässeriger Suspension reagieren, so entsteht Ferrobicarbonat, welches im Moment des Entstehens eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzt. Es bilden sich aus Eisen, Wasser und CO_2 komplexe Verbindungen, welche im Entstehungszustand ganz spezifische Eigenschaften besitzen.

Ein Teil der Eigenschaften des frischen Eisenbicarbonates (z. B. die große Wasserlöslichkeit) verschwindet aber wieder sehr schnell, und wir sprechen deshalb von einem „Altern" der frisch gebildeten Verbindungen. Das Altern von Ferrobicarbonat und Ferrocarbonat läßt sich leicht experimentell demonstrieren, weil — wie wir gefunden haben — gewisse Eigenschaften dieser frisch entstandenen Eisen-Kohlensäure- bzw. Sauerstoff-Verbindungen fast momentan verschwinden, während andere erst im Laufe von Stunden oder Tagen abklingen. So z. B. nimmt frisch gefälltes Ferrobicarbonat Sauerstoff der Luft begierig auf und aktiviert ihn infolge lockerer Bindung an den Eisenkern, wodurch gleichzeitig anwesende oxydable Verbindungen, wie z. B. Milchsäure, Zucker, Pyrimidine oder gewisse Eiweißbausteine stark oxydativ abgebaut werden. Läßt man dagegen das weiße Ferrobicarbonat eine Zeitlang (1—2 Stunden) in Abwesenheit von Luft altern, so ist zwar äußerlich keine Veränderung zu sehen, und in Verbindung mit Luft erfolgt auch wieder Sauerstoffaufnahme (Autoxydation) genau so wie mit der frischen Verbindung, der aufgenommene und koordinativ gebundene Sauerstoff *ist aber nicht mehr aktiv, d. h. er ist nicht mehr imstande, gleichzeitig anwesende oxydable Verbindungen (Milchsäure oder Pyrimidine) zu oxydieren.* Durch das kurze Altern des Ferrobicarbonats ist somit eine spezifische Eigenschaft desselben, d. i. Luftsauerstoff äußerst stark zu aktivieren, verlorengegangen. Noch augenscheinlicher ist das Verhalten von frischen und von nur *einige Sekunden* gealterten Ferrohydrates gegenüber Salpeter. Der von frischem Ferrohydrat absorbierte Sauerstoff reduziert Alkalinitrate zu Nitriten, während das einige Sekunden gealterte Ferrohydrat zwar ebenfalls Sauerstoff begierig absorbiert und koordinativ

bindet, dieser Sauerstoff besitzt jedoch nicht mehr die Fähigkeit, Nitrate zu Nitriten zu reduzieren. Diese Beispiele sollen genügen, um zu beweisen, daß Ferrobicarbonat bzw. Carbonat im Entstehungszustand oder im Jugendzustand bestimmte Eigenschaften besitzt, die im Verlaufe des Alterns abklingen und schließlich vollkommen verschwinden.

Was die Beziehungen dieser Tatsachen zu dem Altern von Mineralwässern anbelangt, so läßt sich ohne weiteres ein klarer Zusammenhang ersehen. Im frischen Zustand besitzen Eisencarbonate die Eigenschaft, Sauerstoff sehr stark zu aktivieren, was sich am einfachsten mit der sog. Blutprobe nachweisen läßt. Eine Lösung von Benzidinchlorhydrat in 3% reinstem Wasserstoffsuperoxyd bleibt farblos. Es genügt die geringste Spur Blut, um diese farblose Lösung blitzartig tief blau zu färben. Diese Eigenschaft besitzen — wie wir fanden — auch *frisch entstandene* „aktive" Eisenbicarbonate oder Hydrate, *jedoch schon im Verlaufe von wenig Minuten gehen diese aktiven Salze in gealterte „inaktive" über.*

Während bei den im Reagensglas erzeugten Eisencarbonaten die Fähigkeit, Sauerstoff der Luft in eine außerordentlich aktive Form zu überführen, oft nur sehr kurze Zeit (Sekunden oder Minuten) andauert, ist in den natürlichen Mineralquellen dieser aktive Zustand bedeutend stabiler, und es dauert mehrere Stunden, bis die katalytischen Eigenschaften verschwinden.

Um in das Wesen dieser interessanten katalytischen Eigenschaften und in den Mechanismus des Alterns näher einzudringen, müßten wir den molekularen Aufbau der im Mineralwasser gelösten Salze studieren. Da diese, und ganz besonders die Eisensalze, im allgemeinen nur in sehr geringen Mengen darin vorkommen und außerdem sehr leicht in den stabilen Zustand übergehen, müssen wir uns zunächst begnügen, einige Reaktionen mit dem frischen Mineralwasser selbst anzustellen, um einen Einblick zu gewinnen, welche äußeren Einflüsse sein Altern begünstigen. Zu diesem Zwecke wurden von BAUDISCH in Franzensbad (Tschecho-Slowakei) Versuche angestellt und vor allem der Einfluß von Lichtenergie auf das frische Mineralwasser näher untersucht. Die dortige sog. Glauberquelle III enthält besonders viel Eisen (Ferro-Ion = 0,0178 g in 1 kg Mineralwasser). Entnimmt man das Wasser direkt an der Quelle, so ist es krystallklar. Steht es im offenen Gefäß an der Luft und am Licht, so beginnt es im Laufe von mehreren Minuten oder von Bruchteilen einer Stunde ganz schwach zu opalisieren, was die beginnende Ausscheidung von vorher gelösten Eisensalzen anzeigt. Erhöhte Temperatur und innige Vermischung mit Luft beschleunigen natürlich die Abscheidung außerordentlich stark; die vorher gelöste freie Kohlensäure wird nun viel schneller entweichen, worauf das ungeschützte Ferro-Ion vom Sauerstoff der Luft zu unlöslichen Ferriverbindungen oxydiert wird. Beim Austritt aus dem Erdboden ist das Wasser mit freier Kohlensäure übersättigt, und man konnte annehmen, daß, solange die Kohlensäure den Luftzutritt verhindert, die Ausscheidung von Eisen unterbleiben dürfte. Andererseits war die Möglichkeit vorhanden, daß ähnlich wie im aktiven, frisch gefällten Ferrobicarbonat ein labiler Molekularzustand herrscht, der sich im Laufe des Alterns in den stabilen umlagert und auf diese Weise eine vorher in Lösung befindliche Verbindung ausgeschieden werden könnte. Bei dem aus Eisen und Kohlensäure synthetisch dargestellten Ferrobicarbonat herrschen tatsächlich derartige, in ihrem Wesen noch unerkannte Verhältnisse.

Um dieser Frage näher auf den Grund zu gehen, wurden Versuche angestellt, durch welche der Einfluß von Tageslichtenergie auf die im Mineralwasser gelösten Eisensalze näher studiert werden sollte. Als theoretische Basis für diese Untersuchungen dienten die Versuche von BAUDISCH und BASS über den Einfluß von Licht auf Ferro- und Ferricyanide, auf welche wir später zurückkommen werden.

Zunächst wollen wir eine ganz kurze Beschreibung unserer mit Mineralquellen angestellten Experimente geben.

Saugt man die frische Glauberquelle am Ursprung der Fontäne in luftleere Ampullen und schmilzt diese sofort zu, so befindet sich der krystallklare Inhalt unter schwachem Kohlensäuredruck. Werden nun einige der so hergestellten Ampullen im Tageslicht aufbewahrt, während der andere Teil in den Dunkelraum kommt, so trüben sich die Tageslichtampullen schon nach Bruchteilen einer Stunde, während die Dunkelampullen unter sonst ganz gleichen Umständen noch nicht die geringste Veränderung zeigen. Diese oft mit dem gleichen Resultate angestellten Versuche beweisen einwandfrei, daß die Lichtenergie auf die im Mineralwasser gelösten Eisensalze Einfluß hat und molekulare Veränderungen bewirkt, welche zu einer teilweisen Ausscheidung des gelösten Ferrocarbonates führen. Gleichzeitig verschwindet auch die katalytische Eigenschaft des Mineralwassers. Das Licht hat somit das Altern des Mineralwassers stark beschleunigt, was bisher unbekannt geblieben war. Um den Mechanismus dieser biologisch wichtigen Reaktion studieren zu können, müssen wir uns zunächst begnügen, eine Theorie auf Analogieschlüssen aufzubauen, da wir über den molekularen Aufbau der aktiven Ferrobicarbonate noch keine Kenntnis besitzen. Wir haben jedoch die Absicht, mit Hilfe von Röntgenstrahlen-Interferenz tiefer in dieses Gebiet einzudringen.

Die von K. A. HOFMANN hergestellte Verbindung, Natrium pentacyano-aquo-ferroat $\left[\ddot{Fe}\begin{matrix}OH_2\\(NC)_5\end{matrix}\right]Na_3$ (wir nennen sie kurz Aquo-Salz), besitzt, wie wir fanden, die Eigenschaft in wässeriger Lösung, selbst in einer Verdünnung von $^1/_{200\,000}$, eine intensive Benzidin-Reaktion zu geben. Diese interessante Verbindung gleicht in vielen Be-

ziehungen dem Blutfarbstoff, worauf schon MANCHOT aufmerksam gemacht hat. Sie absorbiert und aktiviert Sauerstoff und zersetzt Wasserstoffsuperoxyd sowohl nach der sog. *Katalase*-Wirkung (Bildung von molekularem Sauerstoff) als auch nach der Peroxydase-Wirkung (Bildung von atomarem Sauerstoff).

Zu diesen bekannten Eigenschaften fanden WEBSTER und BAUDISCH noch eine neue, besonders biologisch interessante und wichtige. Bekanntlich wachsen gewisse Bakterien auf Nährboden nur dann unter rapider Entwicklung zu virulenten Formen, wenn dem Kulturmedium eine Spur Blut hinzugesetzt wird. Zu diesen Bakterien gehören der Influenza- und Pneumoniebacillus, ferner Bacterium Lepisepticum. Alle drei Arten dienten für unsere Versuche, über welche von WEBSTER und BAUDISCH an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll. Wir fanden, daß man das zum Bakteriumwachstum nötige Blut durch außerordentlich geringe Mengen „Aquosalz" ersetzen kann. So genügen z. B. 0,002 mg per Kubikzentimeter Nährlösung, um die Bakterien zu kräftiger Entwicklung zu bringen. In der angegebenen Verdünnung erhält man mit diesem Nährmedium gerade noch eine starke Benzidinreaktion. Ganz ähnlich verhält sich eine belichtete Lösung von Ferrocyankalium, aus welcher sich, wie BAUDISCH und BASS gezeigt haben, „Aquosalz" bildet. Wir sehen hier den interessanten Fall, wie aus einer inaktiven Verbindung durch Bestrahlung mit Sonnenlicht eine aktive gebildet wird, worauf wir später noch zurückkommen werden. Das „Aquosalz" ist aber im Lichte ebenfalls veränderlich, und selbst in Abwesenheit von Luft zersetzt es sich bei stärkerer Bestrahlung unter Ausscheidung von Eisenhydroxyden. Es verhält sich somit in dieser Beziehung wie die im Mineralwasser gelösten Bicarbonate, welche ebenfalls die Benzidinreaktion geben, durch intensive Bestrahlung aber in unlösliche Eisencarbonate oder Hydroxyde übergehen. Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse wollen wir ein schematisches Formelbild aufstellen, welches die verwandten Eigenschaften von aktiven gelösten Eisenbicarbonaten und „Aquosalz" näher beleuchtet:

$$\left[\ddot{\mathrm{Fe}}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{NC})_5\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3} \qquad \left[\ddot{\mathrm{Fe}}\begin{matrix}\mathrm{OH_2}\\(\mathrm{HCO_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$$

Natrium-pentacyano-aquo-ferroat — Natrium-pentabicarbonato-aquo-ferroat.

Das Licht wirkt auf das komplexe Eisenbicarbonat und zersetzt es unter Abgabe von Kohlensäure und vollständiger Ionisation, worauf sich Eisenhydrate unlöslich ausscheiden. Aus diesen Vergleichen und experimentellen Ergebnissen ist zu ersehen, *daß aktive Eisenverbindungen, welche in ihrer einfachsten Form in frischen, natürlichen Mineralwässern enthalten sind, am Ende die einfachste Form, die Urform, des Blutes darstellen.*

Die Tatsache, warum frische Mineralwässer katalytische Eigenschaften zeigen und diese mit der Zeit verschwinden, konnte somit mit dem spezifischen Altern von künstlich hergestellten Eisencarbonaten und Hydroxyden ungezwungen in Parallele gesetzt werden.

In der weiteren Entwicklung dieser Forschung wäre es von größtem Interesse, herauszufinden, welche chemischen oder physikalischen Prozesse beim Altern vor sich gehen und warum z. B. ein und dieselbe Eisenverbindung unter Umständen biologisch ähnlich wie Blut wirkt und wieder unter anderen Entstehungsbedingungen eine völlig tote Verbindung darstellt. Mit anderen Worten: es handelt sich darum herauszufinden, warum unter Umständen einfachste Eisenverbindungen katalytisch wirken können und warum diese wichtige Eigenschaft *ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung* verlorengehen kann. Es ist uns bisher bei den Eisenoxyden gelungen, diese Frage vollkommen zu lösen, was im folgenden ausgeführt werden soll.

II.

Über katalytisch aktives und inaktives Eisenoxyd Fe_2O_3.

Alles Geschehen in der Natur, jede einzelne chemische oder physikalische Reaktion, muß schließlich von dem räumlichen Aufbau der Elektronen im Atom und vom räumlichen Aufbau der Atome im Molekül abhängen. Um in das Wesen der Eisenkatalyse einzudringen, muß man somit versuchen, den molekularen Aufbau der angewandten Eisensalze kennenzulernen. Ja, man muß höchstwahrscheinlich noch weiter gehen und versuchen, über die Stellung der Elektronen im Atom und über deren Bewegung Aufschluß zu erhalten. Wir haben aus diesen Gründen die Röntgenstrahlen-Interferenz-Photographie und Magnetismus als Hilfsmittel herangezogen.

Die Verwendung des Magnetismus als Reagens ist unseres Wissens bisher nur in ganz vereinzelten Fällen gebraucht worden. In unserem speziellen Falle hat uns die Heranziehung desselben auf den rechten Weg geführt und gleich im Anfang Fingerzeige gegeben, in welcher Richtung die Forschung der Eisenkatalyse aussichtsreich sein dürfte.

Ein von uns aus $FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + NaOH$ künstlich hergestellter Magnetit $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Methode von LEFORT), wurde bei 300° im Sauerstoffstrom oxydiert, bis alle bekannten Reaktionen auf zweiwertiges Eisen verschwunden waren. Das rostrote Pulver ist wasserfrei und eigentümlicherweise noch stärker magnetisch als der ursprüngliche Magnetit. Erhitzt man dieses rote Pulver weiter auf 550°, so geht es ohne äußere Erscheinung in ein fast unmagnetisches neues Eisenoxyd über. Wir erhalten somit von dem ursprünglichen Magnetit Fe_3O_4 zwei magnetisch vollkommen verschiedene Eisenoxyde, welche jedoch nach ihrer chemischen Analyse keine Unterschiede zeigen.

Die Tatsache, daß man Magnetit in eine stark magnetische Eisenoxydverbindung überführen kann, ist schon im Jahre 1859 von J. ROBBINS

gefunden worden. Systematische Versuche von größter Wichtigkeit wurden jedoch erst viel später von S. HILPERT angestellt.

Unbekannt blieb jedoch die Tatsache, daß die Umwandlung von Magnetit durch Oxydation in zwei ganz bestimmten Stufen stattfindet und dabei zwei Verbindungen von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber von verschiedenem physikalischen Verhalten gebildet werden.

Warum sich aus Magnetit unter Umständen ein so stark magnetisches Eisenoxyd bildet, blieb ebenfalls vollkommen unerklärt und unsere Arbeiten befassen sich mit der Lösung des Mechanismus der ganzen Frage. Durch die Anwendung der Röntgen-Interferenzphotographie ließ sich deutlich erkennen, daß im Falle der Umwandlung von Magnetit Fe_3O_4 in oxydierten Magnetit (Fe_2O_3) die *kubische* Krystallstruktur des Moleküls unverändert bleibt. Bei höherem Erhitzen ändert sich jedoch die Krystallstruktur in eine *rhomboedrische*, womit gleichzeitig der Verlust des Ferromagnetismus zusammenhängt.

Wir ersehen somit aus diesem Spezialfall, daß uns durch das Röntgenstrahlen-Interferenzbild mit einem Schlag aufgeklärt wird, warum ein und dieselbe Substanz (Fe_2O_3) vollkommen verschiedene physikalische Eigenschaften aufweisen kann, je nachdem ihr atomarer Aufbau im Molekül Veränderungen erleidet.

Es schließt sich nun logisch die Frage daran, ob diese beiden, in atomaren Dimensionen allotropen Formen des Eisenoxydes, auch *chemisch* und *biologisch* unterscheidbar sind. Ist dies der Fall, dann müssen wir im allgemeinen bei den physiologischen Metallen (K, Na, Mg, Ca) damit rechnen, daß ihre Salze in atomaren Dimensionen in allotropen Formen auftreten können, wodurch ein ganz neues Moment in die Erforschung des anorganischen Stoffwechsels gebracht wird.

Die beiden Eisenoxyde: „aktives" und „inaktives", wie wir sie benennen wollen, *reagieren in der Tat chemisch und biologisch vollkommen verschieden*, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Unter „aktive" Eisenverbindungen klassifizieren wir jene, welche folgende drei Reaktionen geben:

1. Die gewöhnliche Benzidin-Reaktion (Blutprobe),
2. Einfluß auf Bakterienwachstum,
3. Absorption von Sauerstoff.

Die Benzidin-Reaktion ist schon im ersten Teile beschrieben worden. Um den Einfluß von Bakterienwachstum zu studieren, verwandten wir Bacterium Lepisepticum, welches auf künstlichem Nährboden gezüchtet, unter normalen Umständen nur dann zu einer virulenten Form gedeiht, wenn man dem Kulturmedium gleichzeitig eine Spur Blut hinzusetzt. Unsere Versuche haben die überraschende Tatsache ergeben, daß wir das Blut durch eine kleine Menge aktives Fe_2O_3 ersetzen können, während das inaktive Fe_2O_3 auf das Bakteriumwachstum nicht den geringsten Einfluß ausübt.

WEBSTER und BAUDISCH haben diese biologisch und agrikulturchemisch wichtige Erscheinung näher studiert, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll. Durch diese Untersuchungen wird auf jeden Fall zum ersten Male demonstriert, daß z. B. bei der Untersuchung von Ackererde die übliche chemische Analyse der anorganischen Bestandteile nicht mehr genügt, sondern daß wir auch den räumlichen atomaren Aufbau der einzelnen Bestandteile erforschen müssen, wenn wir uns ein Urteil über den Wert des Bodens bilden wollen. Die einfache Verbindung Fe_2O_3 kann — wie wir fanden — je nach der Beschaffenheit ihrer Krystalle, in mehreren chemisch und physikalisch verschiedenen Formen auftreten. So gibt es z. B. in der Natur ein unmagnetisches Eisenoxyd, Hämatit genannt und ein magnetisches: Martit. Beide zeigen im Röntgen-Interferenzbild eine *rhomboedrische* Anordnung ihrer Atome im Molekül. Wir stellen aus künstlichem Magnetit ein stark magnetisches Eisenoxyd von *kubischer* Struktur her (aktives Fe_2O_3) und verwandelten es durch Erhitzen auf höhere Temperatur in ein unmagnetisches von *rhomboedrischem* Aufbau (inaktives Fe_2O_3).

Damit ist aber die Verschiedenheit dieser Eisenoxyde von *gleicher chemischer Zusammensetzung* noch nicht erschöpft, weil es unter Umständen noch darauf ankommt, welche Größe (wieder in atomaren Dimensionen) die Krystalle besitzen. Mit dieser Eigenschaft steht, wie wir fanden, die Wasserabsorption des Eisenoxydes in engstem Zusammenhang. Wir stellten durch Fällung von Ferrisulfat in Natronlauge und darauf folgendes Erhitzen des reinen Hydrates, ein Eisenoxyd, Fe_2O_3, her, welches bis zu 97% seines Trockengewichtes an Wasser absorbiert. Trotz dieser starken Wasserabsorption ist dieses, im Röntgenstrahlenbild rhomboedrisch aufgebaute Eisenoxyd *inaktiv*. Ein anderes aus Magnetit hergestelltes *„aktives"* Eisenoxyd absorbierte nur 2% Wasser seines Trockengewichtes, es besaß aber *kubische* Krystallstruktur. Damit ist einwandfrei bewiesen, daß die Wasserabsorption *unspezifisch* ist und nur von der Größe der Krystalle abhängt. Das Röntgenbild gibt uns auch dafür einen Beweis, denn jene Eisenoxyde, welche viel Wasser absorbieren, zeigen die Linien im Röntgen-Interferenzbild unscharf, was auf die Kleinheit der Krystalle schließen läßt. Die Röntgenstrahlen-Photographien und die daraus konstruierten Bilder des molekularen Aufbaues der einzelnen Eisenoxyde, sind an anderer Stelle publiziert worden und zur Zeit im Druck.

Aus unseren experimentellen Resultaten gewinnt man zunächst den Eindruck, als ob die hier beschriebene *Aktivität* des Eisenoxydes Fe_2O_3 (oxydierter Magnetit) von seinem Ferromagnetismus abhängig wäre, *da mit dem Verschwinden der katalytischen Eigenschaften auch der Magnetismus vollkommen verlorengeht*. Wir glauben jedoch auf

Grund unserer bisherigen Forschung, daß die Eigenschaft des Ferro-Magnetismus nur eine Begleiterscheinung des aktiven Oxydes ist. Beide Eigenschaften, magnetische und katalytische, sind jedoch zweifellos direkt oder indirekt mit der Anordnung der Atome im Raume verknüpft.

Im aktiven Eisenoxyd sind die Eisen- und Sauerstoff-Atome in kubischer Anordnung, im inaktiven hingegen in rhomboedrischer; es ist eine logische Folge, daß sich bei dieser Umwandlung auch die „Topographie" der Krystallflächen ändern muß. Wir verstehen dabei unter „Topographie" die feinsten Einzelheiten in den Anordnungen der Atome an den Krystalloberflächen und zwar von außen und vom Standpunkt atomarer Dimensionen betrachtet. In unseren beiden Fällen müssen natürlicherweise diese Oberflächen verschieden sein, weil die Eisen- und Sauerstoffatome nicht nur durch den ganzen Krystallkörper hindurch, sondern auch bis an die Oberfläche verschieden angeordnet sein müssen.

Die freien, von den Krystalloberflächen ausgestrahlten Valenzkräfte, können deshalb in den beiden verschiedenen Fällen unmöglich die gleichen sein und deshalb sind auch aktives und inaktives Eisenoxyd verschieden. Während im *aktiven* Oxyd gewisse Bindungen oder Aktivierungen mit benachbarten Molekülen stattfinden, versagt dieses Vermögen bei den *inaktiven*, da die Oberflächenkräfte nicht in der richtigen Art (Schloß und Schlüssel) angeordnet sind.

Um schließlich auch in das Geheimnis der Zusammenhänge mit den magnetischen Kräften einzudringen, ist die Erforschung der Struktur des Elektronengebäudes des Eisens und Sauerstoffs nötig. Es ist sehr leicht möglich, daß uns die Erscheinung von zwei verschiedenen Krystallformen ein und desselben Eisenoxydes die Existenz von zwei bestimmten Anordnungen im Elektronensystem, welches wir chemisch als ein dreiwertiges Eisenatom anerkennen, verrät.

III.

Über die biologische und therapeutische Auswertung der gemachten experimentellen Ergebnisse.

Zum Schluß dieser Abhandlung wollen wir einen kurzen Ausblick geben, in welcher Hinsicht unsere, mit anorganischen Verbindungen gewonnenen neuen Ergebnisse über Eisenkatalyse auch für organisch-biologische Prozesse, insbesondere für den Mineralstoffwechsel, von Bedeutung sein dürften.

Bekanntlich ist in den letzten Jahren das Interesse für den tierischen Mineralstoffwechsel außerordentlich gestiegen. Wir verdanken diese Tatsache in erster Linie der wichtigen Entdeckung, daß *strahlende Energie* einen fundamentalen Einfluß auf die im Blut gelösten anorganischen Salze ausübt. Das Sonnenlicht heilt aus diesem Grunde Rachitis und andere, mit dem Mineralstoffwechsel in Verbindung stehende Krankheiten. In der ärztlichen Literatur sind über das Thema Rachitis und Licht viele wichtige und interessante Arbeiten erschienen, welche jedoch nicht das Geheimnis des Zusammenhanges zwischen Licht und Mineralstoffwechsel erklären konnten. Von besonderem Interesse ist die jüngst gefundene Tatsache, daß man die heilende Lichtenergie dem Organismus auch indirekt zuführen kann. Stoffe, welche an und für sich Rachitis nicht heilen, werden zu ausgezeichneten Heilstoffen, wenn sie vorher mit Sonnen- oder künstlichem Licht bestrahlt werden. Wir gewinnen auf Grund dieser Versuche wichtige Zusammenhänge mit den in grünen Blättern durch den Einfluß des Lichtes erzeugten Vitaminen. Das Licht bedingt gewisse molekulare Zustände, welche in dieser labilen Form zu spezifischen Biokatalysatoren werden. Aus unseren Arbeiten ist zu ersehen, daß selbst die Kenntnis der einfachsten anorganischen Salze, in ihrer Wirkung zu biologischen Prozessen, noch ganz in den Kinderschuhen steckt und daß Mineralsalze sowohl in gelöstem als auch in festem Zustand spezifische biologische Wirkungen auslösen können.

Diese spezifischen Wirkungen hängen in erster Linie von den Entstehungsbedingungen der Salze ab, wie wir im Vorhergehenden experimentell bewiesen haben. — Die wichtigsten Kräfte für die Bildung aktiver, labiler vitamin-ähnlicher Verbindungen sind strahlende Energie und Magnetismus. Das wichtigste Gesetz, nach welchen diese Verbindungen gebildet werden, ist die *Wernersche Koordinationslehre*. — Sowohl bei festen als auch bei gelösten Verbindungen gilt eine gewisse Koordinationszahl, nach welcher sich die Atome oder Moleküle räumlich um ein Zentralatom lagern. Bleiben gewisse Koordinationsstellen unbesetzt oder werden sie nur durch ein neutrales Wassermolekül okkupiert, so ist diese koordinativ ungesättigte Komplex-Verbindung in vielen Fällen imstande, neue Moleküle koordinativ zu binden und deshalb zu aktivieren. Ein auf diese Weise aktiviertes Atom oder Molekül kann unter Umständen ein zweites Fremdmolekül binden, wie BAUDISCH und WELO früher beim Ferrohydratperoxyd $\left[Fe\overset{O_2}{(OH_2)_5}\right](OH)_2$ gezeigt haben.

Die koordinative Bindung ist in allen diesen Fällen spezifisch und selektiv und gleicht vollkommen enzymatischen oder serologischen Vorgängen, worauf BAUDISCH schon früher aufmerksam gemacht hat. Durch die Entdeckung des aktiven Eisenoxydes sind diese Verhältnisse nun auch auf feste Körper erweitert worden.

BASS und BAUDISCH haben in dem speziellen Falle des Ferrocyannatriums gezeigt, daß diese verhältnismäßig stabile, unreaktive Verbindung, durch den Einfluß von Sonnenlicht sehr rasch in eine außerordentlich reaktive — Natriumpentacyano-aquo-ferroat — (Aquo-Salz) übergeht. Aus den Versuchen von WEBSTER und BAUDISCH geht weiter hervor, daß Ferrocyankalium auf das Wachstum gewisser Bakterien (Influenza,

Pneumonie a. u.) keinen Einfluß hat, während sich Aquo-Salz selbst in einer Verdünnung von $^1/_{200\,000}$ wie ein Vitamin verhält, d. h. das Bakterium Wachstum ermöglicht. Der Übergang einer inaktiven Verbindung in eine aktive durch den Einfluß von Sonnenlicht, ist hier demonstriert; gleichzeitig können wir den Prozeß als das einfachste Modell einer Bildung eines anorganischen Vitamins durch Sonnenlichtbestrahlung auffassen. Es soll hier bereits erwähnt werden, daß mit der Bildung von Aquosalz aus Ferrocyannatrium durch Lichtenergie auch die magnetischen Kräfte fundamentale Änderungen erleiden. Während Ferrocyankalium diamagnetisch ist, zeigt Natrium-pentacyano-aquo-ferroat einen starken Para-Magnetismus. Die Auswertung dieser interessanten Ergebnisse wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Was schließlich die Heilwirkung der dem Organismus von außen zugeführten Mineralsalze anbelangt, so müssen wir uns heute noch auf Hypothesen beschränken.

Die mit der pflanzlichen Nahrung zugeführten Mineralsalze können mit den in frischen Mineralwässern vorhandenen verglichen werden.

Die Metalle sind mit organischen oder anorganischen Resten in einer derartigen „ausgezeichneten" räumlichen Anordnung, daß sie vom Organismus leicht resorbiert und mit Hilfe des Blutes den verschiedenen Stellen des Körpers zugeführt werden können. Durch den Einfluß des Lichtes können aber außerdem noch Umgruppierungen der Atome und Moleküle um das Zentral-Metall-Atom im Blutserum selbst stattfinden, was die Mineralsalzwirkung unter Umständen noch erhöht. Unter diesen Gesichtspunkten vereinigt und verstärkt sich die heilende Wirkung des Lichtes mit der der Mineralsalzwirkung.

Welche Prozesse im Erdinnern vor sich gehen, wodurch die Mineralsalze der Heilquellen in einen besonderen aktiven Molekularzustand gebracht werden, läßt sich heute noch nicht entscheiden, wir dürfen jedoch vermuten, daß radioaktive Kräfte mit daran beteiligt sind.

In diesem Zusammenhang möchten wir nicht unterlassen, auf die wichtigen und interessanten Arbeiten von STOKLASA aufmerksam zu machen, welche in einer Monographie, betitelt „Das radioaktive Mineralmoor in Franzensbad" (1922) erschienen sind.

Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Zum Wesen der Dublettstruktur einer Klasse von Bandenspektren.

A. LANDÉ hat zeigen können, daß die Aufspaltungen der Dubletterme bei den Alkalimetallen und anderen Elementen im wesentlichen proportional $\frac{Z_i^{\cdot 2}}{n_a^3}$ verlaufen, wo n_a die effektive Hauptquantenzahl bedeutet und die Abschirmungszahl s in $Z_i = Z - s$ mit einem Durchschnittswert von 4 dem Wert 3,5 der *L*-Schale bei den Röntgenspektren sehr nahe kommt. Diese Intervallformel scheint nun eine weitgehende Allgemeingültigkeit zu besitzen und demnach auch für die Bandenspektren in Betracht zu kommen. Wir kennen ja hier eine ganze Reihe von Bandenträgern, welche eine mit den Alkalimetallen vergleichbare Elektronenanordnung besitzen müssen (R. MULLIKEN, Phys. Rev. **26**, 1. 1925), nämlich all diejenigen Verbindungen, wo ein Valenzelektron durch das elektronegative Element nicht abgesättigt worden ist und deshalb als Leuchtelektron ein Bandenspektrum emittieren kann. Vier derartige Moleküle (CN, BO, C^+O, N_2^+), die charakteristische gemeinsame Eigenschaften haben, habe ich bereits in meiner letzten Zuschrift über den Verschiebungssatz erwähnt. Zu derselben Kategorie gehören aber auch die Erdalkalihaloide, deren Bandenstruktur gerade auf derartige zweiatomige Moleküle mit Alkalieigenschaften hindeutet. Sie zeigen u. a. alle eine Dublettaufspaltung der *Elektronenenergie*, die in der folgenden Tabelle zusammen mit denen der Alkaliatome mitgeteilt seien:

	Ca	Sr	Ba
Cl . . .	76,3	156	389
Br . .	219	321	545
J . . .	426	554	756
	K	Rb	Cs
	57,7	237,6	554,1

In der Tat ist nun in all den Fällen, wo das Alkalielement grade zwischen den beiden anderen Elementen steht, das Verhältnis der Dublettaufspaltungen bemerkenswert konstant:

$CaCl/K = 1{,}32$; $SrBr/Rb = 1{,}35$; $BaJ/Cs = 1{,}36$.

Man kann somit fürs erste die Aufspaltungen direkt proportional den Summenwerten $\frac{1}{2}(Z_i^2 + Z_K^2)$ setzen und erhält dann unter der allerdings noch nicht nachprüfbaren Voraussetzung, daß auch hier *Rydbergterme* angewendet werden können, die folgenden angenäherten Werte für die effektive Ordnungs- und Quantenzahlen Z_i, n_a:

	Ca ($Z_i = 17{,}3$)	Sr (31)	Ba (50)
Cl ($Z_i = 15$)	2,15	2,23	2,17
Br (34,5) . .	2,15	2,14	2,15
J (51) . . .	2,15	2,11	2,14
	K (15,3)	Rb (31)	Cs (47,5)
n_a	2,23	2,28	2,34

Also auch bei diesen Bandenspektren taucht das Leuchtelektron bis in die L-Schalen der beiden Atome herab und holt sich dort zu gleichen Teilen den für die Aufspaltung der Terme maßgebenden Energiebetrag. Folglich kann man hier auf $2p_i$-Termkombinationen schließen. Gleiche Werte erhält man ferner noch aus den Spektren der Erdalkali*fluoride*, nur mit dem Unterschied, daß jetzt der *gesamte* Energiebetrag der Aufspaltung vom Erdalkali her geholt wird, die innere Bahnschleife des Elektrons dem Wirkungsbereich des Fluoratoms aber nicht mehr nahezukommen scheint (ähnlich wie bei BO und C^+O). Es ist nämlich:

$MgF/Na = 1{,}28$; $CaF/K = 1{,}28$; $SrF/Rb = 1{,}18$.

	MgF	CaF	SrF
$\Delta\nu$ . . .	22	74,0	279,6
Z_i . . .	9,5	17,3	33,8
n_a . . .	2,28	2,28	2,28

Über die Struktur der Spektren soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Bonn, Physikalisches Institut, den 31. Juli 1925.

R. Mecke.

Über die Intensitäten der Bandenlinien.

Angeregt durch eine Arbeit von R. H. Fowler[1]) haben wir aus den Intensitätsformeln der Multiplettlinien[2]) $\Delta k = 0$ durch einen geeigneten Grenzübergang Intensitätsgesetze für die Bandenlinien mit Nullzweig abgeleitet, welche die quantentheoretische Verschärfung der vom Korrespondenzprinzip geforderten Intensitäten darstellen. Bedeuten m und m_0 die Quantenzahlen des gesamten Drehimpulses bzw. des Impulses um die Figurenachse der als symmetrischer Kreisel aufgefaßten Molekel, so ergeben sich für die Intensitäten i_-, i_0, i_+ der Übergänge $m \to m-1$, $m \to m$, $m-1 \to m$ ($\Delta m_0 = 0$):

$$i_0 = (2m+1)\frac{m_0^2}{m(m+1)}, \quad i_\pm = \frac{m^2 - m_0^2}{m}.$$

Für den Sonderfall $m_0 = 0$ (kein Impuls um die Figurenachse, Fehlen des Nullzweiges) wird

$$i_0 = 0, \qquad i_\pm = m$$

in Übereinstimmung mit Fowler. Seine Formeln lassen dagegen in dem allgemeinen Fall, daß ein Nullzweig vorhanden ist, den Anschluß an das Korrespondenzprinzip vermissen. Während Fowler einen endlichen Limes des Verhältnisses $\frac{i_0}{i_\pm}$ für $m \to \infty$ voraussetzt, liefern unsere Formeln den korrespondenzmäßig geforderten

$$\mathrm{Lim}\,\frac{i_0}{i_\pm} = \mathrm{Lim}\,\frac{2m_0^2}{m^2} = 0.$$

Auch die Multiplettformeln $\Delta k = \pm 1$ lassen sich auf Banden übertragen. Allerdings sind Banden dieser Art ($\Delta m_0 = \pm 1$) bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Ein ausführlicher Bericht erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Phys.

München, im Juli 1925.

Institut für theoretische Physik.

H. Hönl. F. London.

[1]) Philosoph. mag. 49, 1272. 1925.

[2]) A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 141; R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. 31, 340. 1925; H. N. Russell, Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) (im Erscheinen) 1925.

Mitteilungen aus dem Gebiete der physikal.-chem. Mineralogie und Petrologie.

The Effect of Various Factors upon the Velocity of Crystallization of Substances from Solution. (J. D. Jenkins, Journ. of the Americ. chem. soc. 47, 904 bis 922. 1925). Die Formel von Noyes und Whitney für die Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle in einem Lösungsmittel entspricht einem Vorgang der ersten Ordnung; ist der Auflösungsvorgang dem Krystallisationsprozeß reziprok, dann gilt diese Gleichung auch für den letzteren. Demgegenüber hat R. Marc in seinen bekannten Untersuchungen bei der Krystallisation anorganischer Salze aus wässriger Lösung gezeigt, daß manche dieser Vorgänge Reaktionen von zweiter Ordnung entsprechen. Gleicherweise hatte auch Fischer (C. A. 7, 1883. 1914) aus übersättigten Lösungen bei der Krystallisation ähnliche Beobachtungen gemacht. In der vorliegenden Arbeit wird demgegenüber wieder die Gültigkeit der Ansätze für den Krystallisationsvorgang als ein Prozeß der ersten Ordnung für eine größere Reihe von Beispielen erwiesen. Verf. benutzte Lösungen von Naphthalin, Harnstoff und Acetanilid in Methyl — und Äthylalkohol, desgleichen von Lactose und Ammoniumnitrat in Wasser. Zur Kontrolle der Konzentrationsänderungen in der Lösung während der Krystallisation wurde mit Hilfe eines Eintauchrefraktometers der Brechungsindex bestimmt. Es wurde mit einer bekannten Menge von Impfkrystallen durch Einwerfen in die übersättigte Lösung die Krystallisation eingeleitet und während dieser die Änderung der Brechung refraktometrisch verfolgt. Auf einem Chronographen wurde jeweils der Zeitpunkt vermerkt, wenn die Grenzkurve durch einen der Teilstriche der Skala des Instruments ging. Auf diese Weise konnte auch ein verhältnismäßig schnell sich abspielender Krystallisationsvorgang untersucht werden. Die bei der Krystallisation freiwerdende Wärme beeinflußt naturgemäß in doppelter Weise den Verlauf des Versuchs: Zunächst wird die Übersättigung verringert und dann der Brechungsindex der Lösung ebenfalls herabgesetzt. Beide Effekte heben sich teilweise auf, doch überwiegt der letztere.

Es ist bei den Versuchen mit Naphthalin-Methylalkohol-Lösungen höchst auffallend, daß unter allen benutzten Zusätzen nur das Kollodium erheblichen Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit besitzt, wie Marc seinerzeit für Farbstoffe einen verzögernden Einfluß auf die Krystallisation von Metallsalzen aus wäßriger Lösung feststellte. Von Farbstoffen hatte das Pontammin-Grün Gx auf Naphthalin auch in großer Verdünnung noch Einfluß, und zwar einen 16 mal stärkeren als Methylenblau. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Befund von Marc, daß diejenigen Farbstoffe am meisten die Krystallisation behindern, die am stärksten die Krystalle färben und auf ihnen adsorbiert werden. Beim Kollodium ist auch bemerkenswert, daß die Ordnung des Krystallisationsvorganges von der ersten zur zweiten sich abändert, und daß dabei die Gestalt der Krystalle sich erheblich ändert. Aus reinem Methylalkohol entstehen taflige Krystalle nach der Basis, aus kollodiumhaltiger Lösung aber Nadeln nach dem Prisma (110). — Übrigens war ein Zusatz von Wasser oder Benzol zu der Methylalkohollösung des Naphthalins trotz Änderung der Löslichkeitsverhältnisse ohne Einfluß auf den Krystallisationsvorgang.

Auf Lösungen von Harnstoff in Methylalkohol wirkt selbst Kollodium nicht im Sinne einer Verzögerung der Krystallisation. Wohl aber hat der Grad der Übersättigung in diesen Lösungen bei höheren Konzentrationen einen erheblichen, wenig regelmäßigen Einfluß, wahrscheinlich durch spontane Entstehung feinster Krystallkeime, welche den normalen Verlauf stören. Bei Untersuchung des Einflusses von Zusätzen zu den Lösungen ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Krystallisationsgeschwindigkeit und der *Viskosität* der Lösungen sich einstellt. Mit Hilfe einer besonderen thermometrischen Methode fand Verf. an einer großen Zahl von Beispielen, daß der Log. der Viskosität der gesättigten Lösung mit dem Log. der Konstanten K der Noyes-Whitneyschen Gleichung in einem höchst einfachen Zusammenhang steht: Die Neigung der Kurve

ist konstant und diese selbst eine gerade Linie entsprechend der Gleichung

$$-1{,}70 \log K = \log \eta - \log \text{Const.}$$
$$\text{oder} \quad K = \text{Const.}/\eta^{0{,}59}$$

worin η die Viscosität bedeutet. Es ergibt sich aus dieser Beziehung, daß Diffusionsprozesse bei der Krystallisation eine geringere Rolle spielen als bei der Auflösung. Wenn man bedenkt, daß NERNST in seiner Gleichung

$$dC/dt = DS\,(C_s - C)/\delta$$

die Konstante K durch die Diffusionskonstante D ersetzt und mit δ die Dicke der oberflächlichen Diffusionsschicht auf dem Krystall bezeichnet, so ist zu bedenken, daß nach WALDEN $D = \text{Konst.}/\eta$ bedeutet, so daß $K = \text{Konst.}/\eta\delta$ noch wird. Wenn man annimmt, daß δ mit η ungefähr mit dem Betrag $\sqrt{\eta}$ zunimmt, so ergibt sich $K = \text{Konst.}/\eta^{1{,}5}$ (annähernd), und man kommt zu dem Widerspruch, daß die vorliegenden Experimente diesen Exponenten zu 0,59 bestimmen. Die Viscosität übt also gar nicht einen so großen Einfluß auf den Betrag der Krystallisationsmenge aus, als die Diffusionstheorie verlangt, so daß dies ein ernsthafter Einwand gegen die Ausdehnung derselben auf die Krystallisationsgeschwindigkeit sein muß. Unter der Voraussetzung, daß neben der Diffusion noch ein zweiter langsamer Prozeß auf der Oberfläche des Krystalls sich abspielt, hatte BERTHOUD (Journ. Chim. Phys. **10**, 624. 1912) eine Gleichung entwickelt, welche auf dieselbe Beziehung $K = \text{Konst.}/\eta^{0{,}59}$ führt wie die vorliegende Experimentaluntersuchung.

Aus ihr geht auch hervor, daß die verzögernde Wirkung der Farbstoffe usw. auf die Krystallisation nicht auf einer Änderung der „Capillaritätskonstanten" der Krystallfläche beruht (CURIE, Bull. soc. min. **7**, 414. 1884), sondern nach der Erklärung durch MARC auf der Bildung ziemlich beständiger Adsorptionskomplexe, welche die Orientierung der in der Lösung befindlichen Moleküle auf der Krystalloberfläche stören.

An den Lösungen der Lactose in Wasser wurde ein System gefunden, das so langsam krystallisiert, daß man durch Filtrieren und refraktometrische Kontrolle der Mutterlauge die Geschwindigkeit der Krystallisation messen kann. Bemerkenswert ist die beschleunigende Wirkung eines Zusatzes von wenig Ammoniak.

Beim Lösungsvorgang kann man die Konstante K angenähert durch Bestimmung der Lösungszeit, berechnen, vorausgesetzt, daß die zu lösenden Krystalle sehr gleichförmige Größe besitzen. Diese Methode ist vor allen Dingen bei leichtlöslichen Salzen angebracht (NH_4NO_3 in Wasser). Bei der Auflösung tritt durch die örtliche Abkühlung eine Vermehrung der Viscosität und eine Verminderung der effektiven Untersättigung ein. Es ist nicht ganz klar aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung, ob die Lösungsgeschwindigkeit wirklich mehr von der Viscosität des Mediums beeinflußt wird als die Krystallisationsgeschwindigkeit; aus den nicht ganz eindeutigen Bestimmungen könnten anch andere Faktoren von Einfluß erkannt werden.

Über die räumliche Umwandlungsgeschwindigkeit von Schwefelmodifikationen. (W. FRAENKEL und W. GOEZ, Zeitschr. f. anorg. Chem. **144**, 45—59. 1925.) Über die Geschwindigkeit von Reaktionen in festen Stoffen ist noch wenig Sicheres bekannt geworden; in vielen Fällen sind die Angaben dadurch kompliziert, daß in Anwesenheit von flüssigen Zwischenmedien gearbeitet wurde, so daß Einflüsse der Löslichkeit der instabilen Modifikation mit im Spiele sein konnten (z. B. bei der Untersuchung über die Umwandlung des Zinns nach E. COHEN). Die Theorie, welche in der vorliegenden Arbeit über die Umwandlungsvorgänge in krystallisierten Substanzen zugrunde gelegt wird, setzt voraus, daß diese stets von einzelnen Impfpunkten, den Keimen, ausgehen. Es ist anzunehmen, daß die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur die gleiche bleibt; der Radius der durch das Wachstum der stabilen Modifikation in der instabilen entstehenden „Impfkugel" ist dann eine lineare Funktion der Zeit. Die Oberfläche dieser Kugeln ist fernerhin der zweiten, die Masse der umgewandelten Kugel der dritten Potenz der Zeit proportional. Ebenso wie die impfende Fläche, d. h. die Gesamtoberfläche aller Kugeln, wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Zeit an; die Zunahme der umgewandelten Gesamtmenge erfolgt mit der dritten Potenz. Berücksichtigt man nun weiterhin, daß mit der Vergrößerung der wirksamen Impffläche durch das Wachstum der verschiedenen Keimstellen einzelne dieser Kugeln schließlich zusammenstoßen, miteinander verschmelzen und dadurch schließlich wieder eine Verkleinerung der wirksamen Fläche eintritt, muß mit dem Fortschreiten der Reaktion allmählich die Umwandlungsgeschwindigkeit wieder abnehmen, indem sich beide Phänomene (Wachstum und Oberflächenverkleinerung) die Wage halten; der Vorgang klingt schließlich ab. Die Kurve der umgewandelten Gesamtmenge in ihrem zeitlichen Verlauf hat also die Gestalt einer S-Kurve: sie steigt mit der dritten Potenz an, flacht dann ab und wendet sich der Horizontalen zu. Die Umwandlung einer Krystallart in eine zweite hat sehr viel Ähnlichkeit mit dem Erstarren einer Schmelze; maßgebend sind bei ihr die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit, die Kernbildungszahl und die Zahl der zu Beginn der Reaktion vorhandenen Kerne. In dem Maße, wie während der Reaktion auch neue Keime spontan entstehen, tritt ein neues beschleunigendes Moment hinzu; die Kurve wird alsdann mit einer höheren Ordnung als der dritten einsetzen; dann aber auch um so schneller umbiegen und zu Ende kommen. Voraussetzung bei all diesen Erörterungen ist die Konstanz der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit, was den Untersuchungen TAMMANNS über die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit entspricht. Auch ist wesentlich, daß der Vorgang möglichst isotherm geführt wird, was bei der Langsamkeit und der geringen Wärmetönung der Umwandlungen im allgemeinen keine experimentellen Schwierigkeiten macht.

Als Versuchsobjekt für ihre Ableitungen benutzten die Verff. die Umwandlung des monoklinen Schwefels in den rhombischen; ein Maß für das Fortschreiten der Reaktion bietet dabei der bedeutende Unterschied der Dichten beider Krystallarten, so daß direkt mit der dilatometrischen Methode gearbeitet werden konnte unter Benutzung von einfachen Zeit-Volumen-Diagrammen. Schon REICHER (Zeitschr. f. Krystallogr. **8**, 593. 1884) hat die Umwandlung des Schwefels, allerdings unter Anwendung von flüssigen Zwischenmedien, welche den Schwefel zu lösen vermochten, untersucht; diese Methode kommt für die vorliegenden Untersuchungszwecke nicht in Betracht, da keine S-Kurven sich ergaben, sondern ganz andersartige Erscheinungen. Die Verff. arbeiteten daher nach einem Vorschlag von MAGNUS mit einem Luftdilatometer, in dem sie monoklinen Schwefel aus der Schmelze erstarren ließen und durch Unterkühlung Keime für die Umwandlung erzeugten. Es mußte zunächst peinlichst eine Überhitzung der Schmelze vermieden werden, weil sonst in ihr der braune Schwefel S_μ entsteht, welcher die Umwand-

lung außerordentlich verzögert. Auch ist die Temperatur, bei der die Umwandlungskeime erzeugt werden sollen, sehr wesentlich; bei der Temperatur der flüssigen Luft entstehen wohl überhaupt keine Keime, ein Maximum der Kernzahl scheint aber ungefähr bei — 20° zu bestehen, bei welchem die Verff. zu impfen pflegten. Die Umwandlung selbst verläuft durch Bildung typischer Pseudomorphosen, wie man mikroskopisch sehr leicht erkennen kann, besonders auch auf Objektträgern, die mit dünnen Häutchen von monoklinem Schwefel überzogen wurden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit konnte unter dem Mikroskop direkt gemessen werden. Während des Versuches bei Zimmertemperatur ist eine Entstehung von Keimen keineswegs zu befürchten; eingeschmolzene Proben von monoklinem Schwefel hielten sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange im ursprünglichen Zustand.

Beobachtete man besonders die Vorsichtsmaßregel, daß eine Überhitzung über 123° unter allen Umständen vermieden wurde, so ergaben sich durchaus reproduzierbare *S*-Kurven für die Zeit-Volumendiagramme. Ob der Anfang der Umwandlungsreaktion einer Parabel dritter Ordnung entspricht, ließ sich nicht genau feststellen, da die Kurve sehr schnell in die lineare Ordnung übergeht; der größte Teil der Volumenabnahme vollzieht sich fast geradlinig. Aus den Daten von REICHER zeichneten die Verff. übrigens auch eine typische *S*-Kurve für die umgekehrte Reaktion der Umwandlung des rhombischen Schwefels in den monoklinen; durch Erhitzung eines einzelnen, sehr klaren rhombischen Schwefelkrystalls bei 100° sieht man, wie durch Bildung von Umwandlungskeimen dieser an einzelnen Stellen sich trübt und langsam undurchsichtig und rissig wird, bis er schließlich durch die Volumenzunahme zersprengt wird. Die Zeit-Volumenkurven steigen nach einem kurzen Intervall des Temperaturausgleichs sehr stark an, und zwar mit einer typischen *S*-förmigen Gestaltung. Die von REICHER gegebene Kurve, welche mit der der Verff. gut übereinstimmt, ist also für die Kinetik der Umwandlungsvorgänge in festen Medien von besonderer Bedeutung.

Im Falle, daß eine Umwandlung von einem einzigen gegebenen Kern ausgeht, ist zu erwarten, daß die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit allein die Zeitdauer der Umwandlung bestimmt. Diesen Fall versuchten die Verff. durch eine besondere Versuchsanordnung zu realisieren; wie die Theorie voraussieht, setzte die Umwandlung sehr langsam ein und beschleunigte sich dann stark, doch konnte nicht erkannt werden, ob sie mit der dritten Potenz verläuft, da offenbar durch Störungen die Reaktionskurve wieder einen *S*-förmigen Verlauf nahm.

Es sei daran erinnert, daß W. FRAENKEL a. a. O. (1915) die Zerfallsreaktion der Metallverbindung Al_2Zn_3 als eine monomolekulare erkannt hat, in ihrem Zeitverlauf ganz analog dem radioaktiven Zerfallsgesetz.

Die Entstehung des freien Sauerstoffs der Luft. (G. TAMANN, Zeitschr. f. physikal. Chem. **110**, 17—22. 1924.) Es ist anzunehmen, daß kein freier Sauerstoff in der Atmosphäre der Erde enthalten wäre, wenn bei ihrer Abkühlung aus dem Zustande des ursprünglichen Gasballes der metallische Kern, die Sulfid- und die Silicatschicht mit dieser in Berührung blieb, weil der Sauerstoff alsdann vollständig aufgezehrt worden wäre. Vielmehr sprechen ganz bestimmte Erfahrungstatsachen dafür, daß ursprünglich über der flüssigen Silicatschicht als der uns unmittelbar zugänglichen kein freier Sauerstoff vorhanden war; so enthalten die noch jetzt ausfließenden Lavengesteine keinen freien Sauerstoff, sondern CO_2, CO, H_2, N_2, SO_2 und Wasserdampf, aber kein Argon (cf. DAY und SHEPHERD). Auch die schon seit geologischer Vergangenheit verfestigten Eruptivgesteine enthalten nur CO_2, N_2 und H_2 in reichlichen Mengen occludiert, freier Sauerstoff konnte aber auch nicht in ihnen nachgewiesen werden. Wenn nach dem Befund von TILDEN auch CO gefunden wurde, so mag dieses Gas durch eine Wechselwirkung des CO_2 mit dem H_2 beim Erhitzen des Gesteines entstanden sein. Jedenfalls ergibt sich die eindeutige Tatsache, daß in den Gaseinschlüssen der Magmengesteine stets nur reduzierende Gase sich ergeben. Die Menge des freien Sauerstoffs in der Luft ist eine ganz verschwindend geringe gegenüber der des gebundenen in der Silicatschicht; es ist dies so viel als in einer Gesteinsschicht von nur 0,4 m Dicke rund um die Erde.

Zu Beginn der Erstarrung der Silicatschicht war über dieser eine Gasatmosphäre gelagert, in der vor allem Wasserdampf neben den anderen schon genannten Gasen außer Sauerstoff enthalten war. Nimmt man die mittlere Meerestiefe zu ca. 2000 m an, so betrug der Druck des in Dampf verwandelten Meeres ca. 150 Atm. Die Erstarrung der Silicatschicht dürfte bei ca. 1500° begonnen haben, bei welcher Temperatur 0,00005 des H_2O-Dampfes in O_2 und $2H_2$ dissoziiert war. Aus dieser Atmosphäre konnte allein der Wasserdampf in den Weltraum hinausdiffundieren, nicht aber der Wasserdampf oder der freie Sauerstoff, der von den Eisenoxydulsilicaten aufgezehrt wurde. Erst nach Erstarrung der obersten Erdschichten konnten auch größere Konzentrationen an Sauerstoff in der Gasatmosphäre über ihr bestehen bleiben, weil jetzt die reduzierenden Massen der tieferen Schichten durch eine undurchdringliche, teilweise oxydierte Silicatschicht von der Wasserdampfatmosphäre getrennt waren. Es wird von TAMMANN im einzelnen an Hand der Rechnung gezeigt, daß bei Temperaturen von 2500—1500° nur der Wasserstoff imstande ist, das Schwerefeld der Erde zu überwinden. Nur für Wasserstoff ist nämlich die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Molekülgeschwindigkeiten, die größer sind als 11 km in der Sekunde, merklich, während das Vorkommen so großer Geschwindigkeiten für andere Gase außerordentlich unwahrscheinlich ist. Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die genannte Wahrscheinlichkeit über 11 km pro Sekunde außerordentlich schnell ab.

Der freie Sauerstoff in der Atmosphäre der Erde kann also sehr wohl erst nach der Verfestigung der obersten Erdkruste entstanden sein. Wenn dem eine schnellere Abkühlung der Atmosphäre und der obersten Erdschicht gefolgt ist, dann kann die Menge des aus der Atmosphäre in den Weltraum abgegebenen Wasserstoffs vom Ende der Verfestigung an als verschwindend betrachtet werden. Ferner ergibt sich die überraschende Bestätigung dieser Schlußweise, daß die auf der Erde vorhandene Masse des freien Sauerstoffs dividiert durch die Masse des Wassers gleich ist dem Quotienten des freien Sauerstoffs und des Wasserdampfes bei $T = 1500°$ und $p = 100$ Atm; dieser beträgt 0,00004 gegenüber dem Quotienten der Masse des freien Sauerstoffs in der Luft dividiert durch die des Wassers, nämlich ca. 0,00005.

Über das Verhalten von Gold und Platin zu Silicat- und Salzschmelzen. W. JANDER, Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 377—382. 1925.) Wenn die Verteilung von Gold und Platin zwischen einer flüssigen Eisen- und Silicatschicht nach der galvanischen Spannungsreihe vor sich ginge, so müßte der Eisen-Nickelkern der Erde an Gold und Platin sehr reich sein. Dann müßte aber auch die Dichte des Erdkernes erheblich größer sein,

als man gewöhnlich annimmt. Schon aus diesem Grunde ist zu vermuten, daß sich Gold und Platin nicht nach der Spannungsreihe oder entsprechend der Bildungswärme der Oxyde verteilen werden, wie dies G. TAMMANN (Zeitschr. f. Geophysik 1, 23. 1923) ausgesprochen hatte. In diesem Falle könnten dann auch die genannten Edelmetalle in den geschmolzenen Silicaten nicht als Ionen gelöst sein, sondern wohl in metallischem Zustande selbst. Die alte Erfahrung der Löslichkeit des Goldes in flüssigem Glase spricht weit eher für eine solche direkt in metallischem Zustand als in Form von Anwesenheit als Au-Ionen. Schon unedle Metalle vermögen sich in ihren geschmolzenen Chloriden aufzulösen, und zwar in den bekannten Metallnebeln (R. LORENZ). Für die Edelmetalle ist dieser Lösungszustand alsdann erst recht wahrscheinlich. Die Bestimmung des Verteilungsverhältnisses von Gold zwischen flüssigen Elektrolyten und Metallen gibt auch ein einfaches Mittel an die Hand zur Entscheidung der Frage nach der Löslichkeit der Metalle als Ionen oder als solche in den Schmelzen z. B. der Silicate. Die Untersuchungen des Verf. ergaben in großen Linien, daß tatsächlich das Gold sich in Silicat- und Salzschmelzen als Metall löst, und daß sich ein bestimmter Verteilungszustand einstellt zwischen der Metall- und Salzphase, der von der Natur des Metalls und des Elektrolyten abhängt. Wenn der für das Silber gefundene Verteilungskoeffizient auch für die Verteilung von Gold zwischen Silicatschicht und Erdkern angewandt wird, dann ergibt sich der Goldgehalt des Erdkerns zu etwa $1{,}10^{-5}$ %. Auch das Platin wird sich ähnlich verhalten, und seine Konzentration wird die des Goldes im Metallkern nicht übersteigen.

Eine sehr interessante Frage ist weiterhin die nach der Entstehung des so kennzeichnenden Fe-Gehaltes des natürlichen Platins in den peridotitischen Gesteinen. Es ergibt sich bei Versuchen zur Nachahmung dieser Verhältnisse in einem einfachen Schmelzversuch, daß die Aufnahme des Eisens aus Eisensilicatschmelze nur bei Gegenwart reduzierender Gase vor sich geht; erst bei sehr hohen und magmatisch unwahrscheinlichen Temperaturen, bei denen der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs über dem Ferrosilicat merklich wird, könnte eine Aufnahme von Eisen durch das Platin auch in oxydierender Atmosphäre möglich werden. Da die Eruptivgesteine keinen Sauerstoff enthalten, wohl aber häufig Wasserstoff (TILDEN, Proc. Roy. Soc. London 60, 453. 1897; HÜTTNER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 8. 1905), so sind die Bedingungen für die Aufnahme von Eisen durch das Platin auch bei Temperaturen von weniger als 2000° im Magma gegeben.

Umwandlungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrats. (A. SIEVERTS, Zeitschr. f. anorg. Chem. 144, 60—63. 1925[1]). In völliger Analogie zu den Untersuchungen von FRAENKEL und GOEZ (s. vorstehendes Referat) konnte Verf. bei der Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° eine typische *S*-Kurve erhalten, wie sie auch für autokatalytische Reaktionen bezeichnend ist. Diese gehorchen annähernd der Gleichung

$$dx/dt = K(a - x)(x + b),$$

worin a die Menge der anfangs allein vorhandenen Modifikation 1, x die zur Zeit t umgewandelte Menge von 1 in % der Gesamtmenge und K und b Konstanten bedeuten. Aus der integrierten Form dieser Gleichung berechnen sich Werte für K, die in einem ziemlich weiten Umwandlungsintervall tatsächlich befriedigend konstant sind. W. EITEL.

Botanische Mitteilungen.

Ein Beitrag zur Ultrafiltertheorie des Plasmas. An einem neuen, dazu besonders geeigneten Objekt suchen RUHLAND und HOFFMANN dem bislang noch im Mittelpunkte der Diskussion stehenden Problem der Stoffaufnahme in die pflanzliche Zelle näherzukommen (Arch. f. wiss. Bot. 1. 1925). Die Untersuchungen erstreckten sich auf Beggiatoa mirabilis, ein „halophiles" (salzliebendes) Schwefelbakterium, das aus der Saline Artern a. d. Unstrut bezogen wurde. Die bis 1,5 cm langen und 40—50 μ breiten Zellfäden dieses Riesen unter den Bakterien bieten sehr günstige Bedingungen für die mikroskopische Analyse. Eine Voruntersuchung ergab, daß die Methoden der Permeabilitätsbestimmung, wie sie für die höheren Pflanzen angewendet werden, nicht ohne weiteres auf Beggiatoa übertragen werden können. Dort dient als Maßstab für die Stoffaufnahme der Rückgang der Plasmolyse, die durch Einwirkung hypertonischer Lösungen hervorgerufen wird und dann in dem Grade zurückgeht, als die in der Lösung gebotenen Substanzen ins Zellinnere eindringen. Eine solche Plasmolyse war aber bei Beggiatoa nicht zu erzielen, offenbar deshalb, weil hier die Zellwand mit dem Protoplasmaschlauch fest verbunden ist und ihm infolgedessen bei seinem Zurückweichen zwangsläufig folgt. Das äußert sich darin, daß beim Arbeiten mit hypertonischen Lösungen sehr auffällige Einkerbungen entstehen, und deren rückläufiger Ausgleich ist es, der — wie der Rückgang der Plasmolyse bei den höheren Pflanzen — das Eindringen des gebotenen Stoffes verrät. „Das Prinzip der Permeabilitätsmessungen war nun folgendes: es wurde die Zeit gemessen, innerhalb der sich die in einer hypertonischen Lösung eines Stoffes an einem Faden auftretenden Knickungen und Einkerbungen vollständig ausgeglichen hatten." Eintritt der Einkerbungen und deren Rückgang heben sich sehr scharf heraus, und diese beiden für jede der untersuchten Substanzen spezifischen Fixpunkte liefern dann die Zeit, in der die von außen gebotenen Grammoleküle eingedrungen sind. „Durch Berechnung der in der Zeiteinheit aufgenommenen Grammoleküle erhält man dann Durchschnittswerte, die einen Vergleich der einzelnen Stoffe untereinander gestatten." Von methodischer Bedeutung ist noch, daß das Plasmolytikum — man darf hier den Ausdruck nur in erweiterter Bedeutung gebrauchen — nicht in reiner Lösung angewendet, sondern nur dem Arternwasser von normaler Konzentration zugesetzt wurde, so daß der osmotische Wert des Plasmolytikums direkt den osmotischen Überwert des Zellsaftes angibt. Das bietet die Möglichkeit, auch mit Stoffen zu arbeiten, die in höherer Konzentration stark giftig wirken würden. Als recht günstig erwies sich dabei die Tatsache, daß der osmotische Überwert der Beggiatoazellen über das Arternwasser, in dem sie leben, nur 0,00015 G. M. Raffinose, d. h. 0,00336 Atmosphären beträgt. Ohne diesen günstigen Umstand wären viele Stoffe auf Grund ihrer schädlichen Wirkung von der Untersuchung ausgeschlossen gewesen. Um nun zu den Ergebnissen, die sich auf eine große Fülle untersuchter Substanzen stützen, überzugehen, so ist die wichtige, indessen nicht unerwartete Tatsache zu unterstreichen, daß die Salze auf der einen, die organischen Stoffe auf der andern Seite ihre besonderen Gesetzmäßigkeiten aufweisen. Für die Salze ergab sich eine additive Wirkung der Einzelionen. „Die *Kationen* wirken auf den *Quellungszustand der Plasmakolloide* vermindernd ein, derart,

daß mit dem Grade der Entquellung eine Herabsetzung der Permeabilität (HOFMEISTERS lyotrope Reihe) erfolgt. Die Anionen wirken entgegengesetzt, also quellungs*fördernd* (lösend, peptisierend) und steigern die Permeabilität, ebenfalls in bestimmter Stufenfolge der Anionen." Das sind Beziehungen, wie sie schon KAHHO und andere für die Zellen gewisser höherer Pflanzen fanden. Neu und beachtenswert ist aber der Umstand, daß RUHLAND und HOFFMANN dieselbe Gesetzlichkeit auch an *abgetöteten* Zellen von Beggiatoa aufdeckten, so daß schon damit eine aktive Beteiligung des lebenden Plasmas ausscheidet. Hinsichtlich der organischen Stoffe ergab sich eine in hohem Maße auffällige Übereinstimmung mit der schon vor längerer Zeit von RUHLAND selbst aufgestellten Ultrafiltertheorie. In weitgehendstem Maße springt die Abhängigkeit von Permeabilität und Molekularvolumen heraus, und zwar in der Weise, daß mit wachsendem Molekularvolumen die Permeabilität sinkt. Nur wenige Verbindungen fallen aus diesem allgemeinen Rahmen heraus. Auch hier ergibt sich dieselbe Gesetzlichkeit für die toten Fäden, nur daß sämtliche Permeabilitätswerte im Sinne einer stärkeren Durchlässigkeit verschoben sind. Da nun für die Aufnahme im einen Fall (lebende Fäden) offenbar der Protoplasmaschlauch, im andern (tote Fäden) die Zellwand maßgebend ist, so kann man aus den Ergebnissen schließen, daß im normalen Zustand die Stoffe zwei hintereinander liegende Filter zu passieren haben, die weitporige Membran und das engporige Plasma. Die kritische Teilchengröße für die Permeabilität wurde in den Versuchen nirgends erreicht, da selbst das Riesenmolekül des Veratrin (Mol. Vol. 723,5), wenn auch langsam, eindringt. Aus der Tatsache, daß die Ultrafiltertheorie auch noch für tote Zellen folgt, zeigt, daß es sich hier um einen rein physikalischen Vorgang handelt. Eine besondere „physiologische" Permeabilität (aktives Eingreifen des Protoplasmas) ist also im Gegensatz zu vielfach vertretenen Auffassungen auch für die organischen Stoffe nicht anzunehmen. Durch die geschilderten Ergebnisse hat die Ultrafiltertheorie eine ganz wesentliche Stütze erhalten, und es würde dem Wert dieser Erfahrungen auch keinen Abbruch tun, „wenn die Theorie, wie wir vermuten möchten, gleichsam nur den großen Grundrahmen abgeben würde, innerhalb dessen noch sehr weiter Raum wäre für das Spiel jener physiologischen Dispositionen und möglicherweise auch noch mancher physikalischen und chemischen Besonderheit des Plasmas sowohl wie der Stoffe".

Über Wachstumsregulatoren in der Keimscheide von Hafer. Nachdem schon von den verschiedensten Seiten aus eine Beteiligung bestimmter Reizstoffe an den Reizleitungsvorgängen nahegelegt ist, unternimmt es HELENE SEUBERT (Zeitschr. f. Botanik 17. 1925), der chemischen Natur dieser Substanzen auf den Grund zu gehen. Sie knüpft zunächst an den Traumatotropismus an, weil hier die Analyse bis jetzt am weitesten gediehen ist, insofern es gelang, traumatotropische Reaktionen durch einseitiges Auftragen von Wundextrakt zu erzielen (STARK). H. SEUBERT, welche diese Experimente mit Erfolg wiederholte, versuchte aus dem Extrakt den maßgebenden Stoff zu isolieren, ohne indessen auf diesem Wege zu einem bündigen Ergebnis zu gelangen. Anscheinend sind mehrere im Extrakt vorhandene Substanzen wirksam. Nun versuchte H. SEUBERT von der entgegengesetzten Seite dem Problem näherzukommen. Sie erprobte möglichst viele willkürlich herausgegriffene chemische Substanzen auf ihr Vermögen, in derselben Weise wie der Wundextrakt tropistische Krümmungen zu erzeugen. Die Methodik war dieselbe wie bei STARK. Haferkeimlinge wurden dekapitiert unter Erhaltung des in der Keimscheide gelegenen Primärblatts und dann wurden an den Stumpf einseitig Agarwürfelchen angesetzt, die mit der zu prüfenden Substanz imprägniert waren. Bei einer ganzen Menge von Verbindungen gelangte H. SEUBERT zu einem positiven Ergebnis: verschiedene Salze (vor allem KCl und NaCl), Milchsäure, Salzsäure, Zuckerarten (Maltose, Traubenzucker, Rohrzucker), Fermente (Speichel, Diastase) sowie Eiweißabbauprodukte (Pepton). Die Krümmungen sind in der Regel positiv, indessen traten verschiedentlich *bei hohen Konzentrationen* negative, vom Agarblock abgewandte Reaktionen auf (z. B. Preßsaft, Speichel). Es ist nun H. SEUBERT geglückt, dem Mechanismus der Reizkrümmungen in folgender Weise näherzukommen: es wurde das Wachstum registriert: 1. bei intakten Haferkeimlingen, 2. bei dekapitierten Keimlingen und 3. bei dekapitierten Keimlingen, denen (nicht exzentrisch, sondern zentrisch!) ein Agarwürfelchen mit konzentriertem Speichel aufgesetzt war. In einer solchen Versuchsreihe betrug das mittlere Wachstum pro 6 Stunden in Serie I 5,5 mm, in Serie II 1,9 mm und in Serie III 6,7 mm. Das besagt aber: die Dekapitation bewirkt an sich eine starke Wachstumshemmung, die indessen durch den Speichelagar überkompensiert wird. Der Speichelagar muß also einen Stoff enthalten, der das Wachstum fördert. Es ist nun ohne weiteres klar, daß dann, wenn man den Agarblock *seitlich* ansetzt, so daß exzentrische Diffusion vom Agar aus eintritt, auch das Wachstum nur einseitig gefördert wird und daher eine *negative* Krümmung erscheint. Gerade entgegengesetzt wie Speichelagar wirkte Agar mit 1% Maltose; er wirkte bei zentrischem Auflegen auf Haferstümpfe wachstumshemmend — Stümpfe mit Maltoseagar wuchsen noch träger als unbehandelte Stümpfe —, und deshalb müssen Haferstümpfe mit *einseitig* angesetztem Maltoseagar zwangsläufig eine dem Block zugewandte, also *positive* Krümmung zeigen. Es geht also von den maßgebenden Substanzen eine das Wachstum in bestimmte Bahnen lenkende Wirkung aus, weshalb H. SEUBERT sie als Wachstumsregulatoren bezeichnet. Es ist nun natürlich in keiner Weise gesagt, daß die Stoffe, deren Wirksamkeit H. SEUBERT dargetan hat, mit den die traumatotropischen Reizleitungen erzeugenden Substanzen identisch sind — sie brauchen sich nur in ihrer Wirkung, der Beeinflussung des Wachstums, mit ihnen zu decken. In irgendwelcher Form müssen solche Stoffe überall dort, wo tropistische Reaktionen stattfinden, in die Reizkette eingeschaltet sein, und es ist die Frage, ob sie bei den verschiedenen Tropismen dieselben sind; in diesem Falle würden sich die Krümmungsvorgänge in ihren letzten Etappen decken, also nicht mehr für den jeweiligen Tropismus spezifisch sein. Indessen möchte man die Versuche von H. SEUBERT eher dahin interpretieren, daß dies nicht der Fall ist. Es zeigt sich ja, daß die verschiedensten Substanzen denselben Erfolg haben. Überblickt man die ganze Reihe, dann fällt es schwer, einen gemeinsamen Zug herauszuschälen. H. SEUBERT nimmt an, daß all diese Stoffe in irgendwelcher Weise in die Hydrolyse der Stärke eingreifen und daß starker Stärkeabbau (d. h. Zuckeranstieg!) im Sinne einer Wachstumssteigerung, zurückgedrängter Stärkeabbau im Sinne einer Wachstumshemmung wirkt. H. SEUBERT hat ihre Versuche auch auf Photo- und Geotropismus ausgedehnt. Es ist bekannt, daß auch hier die Dekapitation den Eintritt von Krümmungen ± unterbindet. Auch hier kann man nun eine auffällige Förderung der Reaktionen erhalten, wenn man geotropisch oder

phototropisch gereizten Haferstümpfen Speichelagar aufsetzt. Auch hier treten also die Wachstumsregulatoren in Wirksamkeit und bieten die Möglichkeit, daß Krümmungen zum Durchbruch gelangen, die sonst wegen zu trägen Wachstums unterblieben wären.

Untersuchungen über die Auslösung von Protoplasmaströmung. Obwohl die Protoplasmaströmung von Vallisneria und auch von Elodea (Wasserpest) schon seit langer Zeit in der pflanzenphysiologischen Literatur behandelt ist, so fehlt es doch noch durchaus an einer erschöpfenden Analyse dieses Vorgangs. In dieser Richtung führt eine sehr gründliche Untersuchung von FITTING (Jahrb. f. wiss. Botanik **64**. 1925) ein gutes Stück weiter. Es handelte sich bei diesen Studien in erster Linie darum, die verschiedenen Faktoren zu ermitteln, die imstande sind, Protoplasmaströmung in den Blättern der genannten Pflanzen auszulösen. Als erster solcher Faktor kommt das Licht in Frage, und zwar ist es *der Übergang von schwächerem zu stärkerem Licht*, der die entsprechende Wirkung hervorruft. Eine Staffelung der Liebtintensitäten ergab, daß für den Erfolg in gewissen Grenzen die dargebotene *Lichtmenge* eine Rolle spielt derart, daß bei größeren Lichtsprüngen eine geringere Einwirkungszeit erforderlich ist, um zum Ziel zu gelangen. Die Strömung kommt nach 8—12 Stunden gewöhnlich wieder zur Ruhe. Viel nachhaltiger als das Licht wirkt das Kupfer, das in Dosen, die quantitativ überhaupt nicht mehr faßbar sind, eine viele Tage anhaltende Strömung auszulösen vermag. Das entspricht den sog. oligodynamischen Giftwirkungen, wie sie besonders für niedere Pflanzen (z. B. Spirogyra) nachgewiesen sind. Im Einklang mit HAUPTFLEISCH stellte dann FITTING auch die Wirksamkeit von Berührung, Druck, stärkeren Biegungen und plötzlichen Wärmeschwankungen fest. Im Mittelpunkt der Betrachtung steht aber der strömungsauslösende Einfluß des Gewebeextrakts. Es genügen schon Extraktgaben, die nur wenige Tausendstel von Milligrammen enthalten, um in den Blattzellen Rotation hervorzurufen. Diese Extraktstoffe sind es zweifellos, auf welche die Wirksamkeit von Verwunderungen jeder Art zurückzuführen ist. Es handelt sich dabei „um nicht flüchtige, mehr oder weniger hitzebeständige organische Verbindungen", die beim Absterben der Zellen entstehen und deren nähere chemische Struktur vorläufig nicht weiter eingeengt werden konnte. Beachtung verdient, daß Vallisneriaextrakt auch auf Elodee, Elodeaextrakt auch auf Vallisneria wirkt. Aus der Tatsache, daß die Extraktstoffe ebenso wirksam sind, wenn sie durch ganz rasches Abtöten (Eintauchen von Blättern in kochendes Wasser) oder durch langsames Absterben gewonnen werden, schließt FITTING, daß es sich dabei nicht um „Reizstoffe" handelt, nicht also um Substanzen, die erst nach erfolgter Reizperzeption gebildet werden. Diese Beobachtungen von FITTING haben unsere Kenntnisse von der reizphysiologischen Bedeutung der „Wundstoffe" um ein wesentliches Glied bereichert. Haben doch die Arbeiten der letzten Jahre gezeigt, daß diese auch bei dem Traumatotropismus (STARK, SNOW, NIELSSEN, GRADMANN), bei der Traumatonastie (RICCA, SNOW) und auch bei der Traumatotaxis (RITTER) eine maßgebende Rolle spielen. Daß auch andersartige chemische Substanzen Rotation ins Leben zu rufen vermögen, das zeigt die bei der Herausarbeitung der Methodik gemachte Entdeckung, daß auch im Filtrierpapier solche Stoffe vorhanden sind, die in derselben minimalen Konzentration wirken wie die Gewebeextrakte; es handelt sich hier zweifellos um ganz verschiedene Agentien. FITTING schlägt vor, die geschilderten Erscheinungen unter dem Begriff „Dinesen" zusammenzufassen und spricht — je nach dem auslösenden Faktor — von Photo-, Chemo-, Hapto-, Thermo- und Traumatodinese. Diese Dinesen greifen — im Gegensatz zu bisher verbreiteten Vorstellungen — nur wenig über die direkt gereizte Region hinaus.

Reizphysiologische Untersuchungen an Aldrovandia vesiculosa. Während über die Reizbewegungen der gewöhnlichen Fliegenfalle (Dionaea) schon eine Reihe von Spezialuntersuchungen vorliegt, hat die Venusfliegenfalle (Aldrovandia) bislang nur eine mehr beiläufige Behandlung erfahren. Wie bei Dionaea, so handelt es sich auch bei der im Wasser lebenden Aldrovandia um eine insektenfressende Pflanze mit ganz ähnlicher Fangeinrichtung: werden die auf der Blattlamina befindlichen Reizhaare durch krabbelnde Insekten gereizt, dann klappen die beiden Laminahälften, indem sie sich um die Blattrippe wie um ein Scharnier bewegen, zusammen und bilden einen geschlossenen Raum, der noch durch die ineinandergreifenden Zähne das Blattrandes besonders abgedichtet ist. Hier findet dann die Verdauung der Beute statt. Das sind Dinge, die in großen Zügen schon lange bekannt waren. Eine ganze Reihe neuer Beobachtungen bringt eine Arbeit von A. TH. CZAJA (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **206**. 1924). CZAJA konnte zeigen, daß die charakteristischen Bewegungserscheinungen nicht nur durch mechanische und chemische Reize, bei denen solches ja ohne weiteres ökologisch verständlich ist, ausgelöst werden, sondern auch durch elektrische und thermische Reize. Als Reizschwelle für elektrische Induktionsschläge fand CZAJA Elektrizitätsmengen von $0{,}91 \cdot 10^{-6}$ Coulomb. Diese Reizmenge braucht nicht mit einem Male verabreicht zu werden, vielmehr findet auch eine Summation unterschwelliger Reize statt, doch dürfen hier die Einzelstöße nicht so weit auseinandergezogen werden wie bei Dionaea. Die Blätter brauchen nicht direkt gereizt zu werden, vielmehr ist auch eine Zuleitung vom Sproß möglich. Auf thermischem Wege wird ein Zusammenklappen durch Abkühlung auf 10° oder Steigerung der Temperatur auf 40—45° erzielt. Wie bei Dionaea und Mimosa verursachen Narcotica in bestimmten Konzentrationen Anästhesie. Nach derselben Richtung wirken aber eine ganze Reihe anderer chemischer Substanzen wie Alkali- und Erdalkalisalze, Glycerin und Zucker. Alkaloide setzen vor allem die Empfindlichkeit für elektrische Reizung herab.

Pollenanalytische Studien im Reichermoos. Während für Baden schon eine Reihe von pollenanalytischen Daten vorliegt, klafft für das anstoßende Württemberg (wie überhaupt für Süddeutschland) eine merkbare Lücke, in die sich nunmehr in schönster Weise eine Arbeit von BERTSCH einfügt (Jahresh. d. Ver. vaterl. Naturk. Württemb. **80**. 1924). Die Studien von BERTSCH beziehen sich auf das Reichermoos bei Waldburg (Oberschwaben). Dieses Moor liefert, da es bis in die Eiszeit zurückreicht, einen selten günstigen Durchschnitt durch das gesamte Postglazial. Von unten nach oben zeigt das Profil folgende Horizonte: 1. Moräne, 2. Ton, 3. Lebertorf, 4. Braunmoostorf, 5. Riedtorf (Schilf und Seggen), 6. Birkentorf, 7. Wollgrastorf, 8. Waldtorf, 9. Torfmoostorf, 10. Wollgrastorf, 11. Waldtorf und 12. nochmals Wollgrastorf. Der Lebertorf gehört in seinem unteren pollenarmen Abschnitt noch durchaus dem Glazial an. Er entspricht der Dryaszone der Geologen mit der charakteristischen arktisch-alpinen Silberwurz (Dryas), sowie Gletscherweiden (Salix veticulata und S. arbuscula), Zwergbirke

und glazialen Moosen (Hypnum trifarium und Sphagnum papillosum). Auch der Braunmoostorf enthält noch eine Reihe von Komponenten, die in der gegenwärtigen Moorflora die Rolle von Glazialrelikten spielen, eine Deutung, die durch den fossilen Nachweis eine sichere Stütze findet: Vaccinium oxycoccus (Moosbeere), Andromeda (Rosmarinheide), Scirpus caespitosus, (Rasenbinse), sowie die beiden Moosarten Meesea longiseta und M. triquetra. Nennenswerte Pollenführung, die auf Baumwuchs hindeutet, stellt sich erst mit den Braunmoostorf ein, und zwar eröffnen Pinus silvestris (Kiefer) und Betula (Birke) den Reigen (85 : 15%). Es folgt zunächst die Hasel und mit leichtem Nachhinken der Eichenmischwald (Eiche, Linde und Ulme), dann Erle, Fichte und Tanne und zuletzt Buche, Hainbuche und Esche. Nach den Dominanzverhältnissen lassen sich folgende Perioden unterscheiden: 1. die Kieferperiode, 2. die Haselperiode, 3. die Eichenmischwaldperiode, 4. die Buchen-Tannenperiode und 5. die Fichtenperiode. Das sind dieselben Verhältnisse, wie sie auch im badischen Schwarzwald zutage traten. Eine diesen Etappen zuvorlaufende Birkenperiode, wie eine solche vom Referenten häufig im badischen Bodenseegebiet nachgewiesen wurde, ist im Reichermoos nicht greifbar. Die mehrfache Einstreuung von Waldtorf innerhalb des Profils deutet auf Schwankungen der Luftfeuchtigkeitsverhältnisse hin und steht mit der Blytt-Sernanderschen Theorie des postglazialen Klimawechsels im Einklang. Danach wäre der untere Waldtorf in die boreale, der mittlere in die subboreale Periode zu verlegen, während der obere mutmaßlich einer leichteren in die jüngste Postglazialzeit fallenden Oszillation entspricht.

Zur Entwicklungsphysiologie des Spaltöffnungsapparates. Sehr häufig sind die Spaltöffnungszellen nicht einfach in das Netz der gewöhnlichen Epidermiszellen eingefügt, sondern von „Nebenzellen" eingerahmt, die sich entwicklungsgeschichtlich von den Spaltöffnungsmutterzellen oder deren Nachbarn herleiten. Diese Nebenzellen sind der Gegenstand einer kleinen entwicklungsphysiologischen Studie von HABERLANDT (Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924). HABERLANDT unterscheidet den vollkommenen und den unvollkommenen Typus. Beim vollkommenen Typus sind die Nebenzellen durchaus regelmäßig angeordnet, und sie sind hier die *konstanten* Begleiter der Schließzellen, mit denen sie auch funktionell irgendwie verknüpft sind (aktive Beteiligung beim Schließmechanismus, Gelenkwirkung, Schutz gegen Druck- und Zugwirkungen von den Epidermiszellen her usw.). Beim unvollkommenen Typus sind die Nebenzellen sehr unregelmäßig gestaltet. Zwar verlaufen auch hier die Außenwände $\pm$ konzentrisch zu den Konturen des Schließapparates, den sie aber häufig nur streckenweise umrahmen. Beim Heranwachsen des Blattes können sie sich vollständig in normale Epidermiszellen umwandeln. Sehr wesentlich ist ferner, daß sie vielfach überhaupt nur bei einem Bruchteil der Spaltöffnungen eines Blattes anzutreffen sind. All das sind Züge, die darauf hindeuten, daß sie mit der Funktion der Schließzellen nichts zu tun haben, vielmehr sekundäre Bildungen darstellen. HABERLANDT nimmt an, daß sie ihre Entstehung der Tatsache verdanken, daß die Spaltöffnungszellen, die länger im embryonalen Zustand verharren als die übrige Epidermis, auch länger die für embryonale Gewebe bezeichnenden Zellteilungshormone produzieren, die auf dem Wege der Diffusion in die Nachbarzellen gelangen und diese zu Teilungen anregen. Für diese Deutung spricht der Umstand, daß HABERLANDT in manchen Fällen beobachten konnte, daß die Zellkerne der Nachbarzellen offenbar chemotaktisch angelockt auf die Schließzellen zuwandern; auch die Anordnung der neu eingefügten Scheidewände senkrecht zum Diffusionsstrom würde in diesem Sinne sprechen. Künstlich konnte HABERLANDT die Produktion von Nebenzellen bei Pelargonium durch Verletzung der Schließzellen hervorrufen. Hier sind es mutmaßlich die auf die Verwundung hin erzeugten Wundhormone, die im Einklang mit anderweitigen Erfahrungen von HABERLANDT die Auslösung von Zellteilungen im Diffusionsfeld bewirken.

Zur Kenntnis der Plasmahaut. Mit der Struktur der Plasmahaut beschäftigt sich eine Arbeit von A. WEIS (Arch. f. wissensch. Bot. 1. 1925). Die Untersuchungen erstreckten sich in erster Linie auf die Plasmafäden, die im Zustand der Plasmolyse als feines Netzwerk zwischen den kontrahierten Protoplasten und der Zellhaut ausgespannt sind und von denen anzunehmen ist, daß sie die Substanz einer besonderen Grenzschicht, falls eine solche überhaupt vorhanden ist, in gesteigertem Maße enthalten. Tatsächlich konnte die Existenz einer dünnen und unsichtbaren Grenzschicht auf verschiedenen Wegen erschlossen werden, ohne daß sich freilich Anhaltspunkte dafür ergaben, daß sie, wie PFEFFER angenommen hat, über besondere diosmotische Eigenschaften verfügt. Die Reaktionen der Plasmahaut weisen in vieler Hinsicht auf Phosphatide, doch erscheint eine Mitbeteiligung von Eiweißstoffen zum mindesten wahrscheinlich. Nach den Beobachtungen von WEIS spielen aber ganz zweifellos noch andere Verbindungen mit herein, die keiner dieser beiden Kategorien angehören, ohne daß es indessen geglückt wäre, sie näher zu identifizieren. Darin liegt eine Einschränkung der Vorstellungen von HANSTEEN-CRANNER, welcher der Grenzschicht rein lipoiden Charakter zuerkennt. Der Kontrast zwischen Innenplasma und Plasmahaut gibt sich in sehr auffälliger Weise darin zu erkennen, daß das Innenplasma der untersuchten Objekte (Zwiebel, Wasserpest und Senf) durch Pepsin und Trypsin und andere eiweißverdauende Enzyme größtenteils verdaut wird, während die Grenzschicht sich diesen Stoffen gegenüber viel resistenter erweist.

STARK.

Astronomische Mitteilungen.

Spektroskopische Methoden zur Bestimmung der Leuchtkräfte und Temperaturen der Sterne. Es ist wohl eine der wichtigsten Aufgaben der modernen Astronomie, für eine möglichst große Zahl von Sternen Leuchtkraft und Temperatur zu bestimmen, und seit die Astrophysik einen so großen Aufschwung genommen hat, sind auch mehrere spektroskopische Methoden zur Lösung der Aufgabe vorgeschlagen und durchgeführt worden. Es gibt zwei voneinander wesentlich verschiedene Methoden, die zum Ziele führen können, und zwar sowohl für die Bestimmung der Leuchtkraft, als auch der Temperatur der Sterne. Die eine Methode untersucht die *Intensität* der im Sternspektrum auftretenden *Absorptionslinien*, die andere die *Intensität des kontinuierlichen* Sternspektrums.

ADAMS und KOHLSCHÜTTER haben gezeigt, wie man empirisch aus dem Intensitätsverhältnis von *Absorptionslinien* des Sternspektrums die *Leuchtkraft* der Sterne ableiten kann. FOWLER und MILNE haben, im Anschluß an die Gedanken von SAHA, eine Theorie

entwickelt, die es gestattet, aus den Linienintensitäten Schlüsse auf die Temperatur- und Dichteverhältnisse in den Sternatmosphären zu ziehen.

Die erste Anregung, auch das *kontinuierliche Spektrum* zur Bestimmung der *Leuchtkraft* der Sterne heranzuziehen, stammt wohl auch von ADAMS und KOHLSCHÜTTER, die hierauf in der gleichen Arbeit, in welcher sie die Methode der Bestimmung spektroskopischer Parallaxen entwickelt haben, hinweisen. Aufgegriffen wurde dieser Gedanke von LINDBLAD[1]) im Jahre 1921, der damals eine Methode angab, die Leuchtkraft der Sterne der Spektraltypen B8—A5 und G—M zu bestimmen. 1925 hat er seine Untersuchungen für die späteren Typen G, K und M[2]) weiter ausgebaut.

Die ersten Versuche, aus der Intensitätsverteilung im *kontinuierlichen* Sternspektrum die *Temperatur* der Sterne abzuleiten, sind visuell von WILSING und seinen Mitarbeitern und auf photographischem Wege von ROSENBERG ausgeführt worden. SAMPSON[3]) hat mit moderneren Hilfsmitteln der photographischen Photometrie die Untersuchungen wieder aufgegriffen.

Im folgenden soll über die Arbeiten von LINDBLAD und SAMPSON berichtet werden.

1. Bestimmung der Leuchtkräfte der Sterne aus der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum: Unter den Sternen vom Spektraltypus A (Hauptmerkmal: intensive Wasserstofflinien) gibt es einen, nämlich o_2-Eridani, mit einer Leuchtkraft, die nur ein Hunderstel von derjenigen der Sonne beträgt, während die *normalen A-Sterne* im Durchschnitt *dreißigmal heller* sind als die Sonne. Das Spektrum dieses Sternes hat LINDBLAD mit demjenigen von Sirius (einem normalen A-Stern) verglichen, ein glücklicher Gedanke; denn, wenn die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum von der Leuchtkraft der Sterne tatsächlich abhängt, wie zu erwarten ist, so muß sich eine solche Abhängigkeit am ehesten beim Vergleich zweier Sterne vom *gleichen Typus* aber *ganz verschiedener Leuchtkraft* zeigen, wie es gerade Sirius und o_2-Eridani sind. Und LINDBLAD fand eine *merkliche Differenz* im *kontinuierlichen* Spektrum der beiden Sterne zwischen $H\varepsilon$ und $H\zeta$. Bei o_2-Eridani war der Bereich von 3889 Å bis 3907 Å viel schwächer gegenüber dem Bereich von 3907 Å bis 3935 Å als bei Sirius. Die erste LINDBLADsche Arbeit befaßt sich nun damit, zu untersuchen, ob das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden benachbarten Wellenlängenbereiche ein *allgemeines Kriterium* sei für *die absolute Helligkeit der A-Sterne*. Dazu muß er *A-Sterne von bekannter Leuchtkraft* untersuchen. Er verwendet hierzu die Sterne der Hyaden und des Ursa-major-Stroms, für die die Parallaxen, also auch die Leuchtkräfte sicher bestimmt sind. Neben diesen Sterngruppen untersucht er noch die A-Sterne der Plejaden und der Praesepe, obwohl für die Sterne dieser beiden Sterngruppen die individuellen Parallaxen schon recht unsicher sind.

Der Methode, die LINDBLAD zur Ableitung des Intensitätsverhältnisses der Wellenlängenbereiche λ 3889 bis 3907 und λ 3907—3935 für ein A-Sternspektrum verwendet, liegt der folgende Gedanke zugrunde: Der erste Bereich zeige nach der Expositionszeit t_1 auf der photographischen Platte eine Schwärzung S. Man ermittelt nun diejenige Expositionszeit t_2, die für den zweiten Bereich auf der photographischen Platte die gleiche Schwärzung S liefert wie die Expositionszeit t_1 für den ersten. Dann wird das Verhältnis der Expositionszeiten $E = (t_1/t_2)$ als ein Maß für das Intensitätsverhältnis der beiden Bereiche gelten können. Es zeigt sich aber, daß diese Verhältnisse *E nicht sehr stark* mit der *absoluten Helligkeit* variieren und außerdem *noch merklich vom Spektraltypus* abhängen. Die folgende kleine Tabelle ist der ersten LINDBLADschen Arbeit entnommen. Die erste Zeile gibt die log *E*, die zweite die absoluten Helligkeiten in Einheiten der Leuchtkraft der Sonne:

	B8 – A2					A3				
log E	0,10	0,15	0,20	0,25	0,28	0,10	0,15	0,20	0,22	0,25
Abs. Helligkeit (⊙ = 1)	93	48	24	7,8	3.4	93	48	22	13	3,6

Die erste Hälfte der Tabelle gilt für die Sterne der Spektralklassen B8—A2, die zweite für Sterne des Typus A3. Der Vergleich beider zeigt die Variation von log *E* für unmittelbar benachbarte Spektraltypen. Man erkennt aus der geringen Änderung von log *E*, bei einer Variation der Leuchtkraft der Sterne um das Dreißigfache, daß diese Methode lediglich zu statistischen Durchmusterungen brauchbar ist. Hierzu läßt sie sich aber mit Vorteil verwenden, weil dafür nur eine geringe Dispersion erforderlich und deshalb Instrumente mit Objektivprisma angewandt werden können.

Vor allem in seiner zweiten Arbeit hat LINDBLAD noch ein weiteres Kriterium untersucht, das zur Ableitung der Leuchtkraft der Sterne vom Spektraltypus G, K und M aus der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum dienen kann. Er vergleicht die Intensität der Spektralbereiche λ 4144—4184 und λ 4227 bis 4272.

Der *Unterschied im Intensitätsverhältnis* dieser beiden Bereiche bei *Riesen-* und *Zwergsternen* rührt her von dem *verschieden starken Auftreten der Cyanbanden*. Neben der Abhängigkeit der Stärke der Cyanabsorption von der *Leuchtkraft* der Sterne, besteht aber auch eine solche vom *Spektraltypus*, und dies macht die Anwendung dieses Kriteriums schwierig. Man hat zuerst den Einfluß des Spektraltypus zu eliminieren. Dazu verwendet LINDBLAD das Intensitätsverhältnis zweier weiterer Spektralbereiche in der Gegend des Bandes G (λ 4308, Fe, Ca), nämlich 4227—G und G—4383. Es zeigt sich, daß die *Cyanabsorption stärker* mit der *Leuchtkraft* der Sterne, die Intensitätsverteilung um *das Band* G dagegen *stärker* mit dem *Spektraltypus* der Sterne variiert. Dadurch ist eine Trennung der beiden Unbekannten (Leuchtkraft und Spektraltypus) möglich.

Es scheint jedoch, daß sein Beobachtungsmaterial hierzu noch nicht ausreicht. Dies gilt um so mehr, wenn man einen Blick auf die Sterne wirft, die er zur *Eichung seiner Messungen* verwandt hat. Um nämlich einen Zusammenhang zwischen der Cyanabsorption und der Leuchtkraft der Sterne aufstellen zu können (also zur Ableitung der Eichkurve), muß man die Untersuchung durchführen an Sternen mit *bekannter* Leuchtkraft. LINDBLAD benutzt Sterne, die in Greenwich auf ihre Eigenbewegung untersucht worden sind. Ihre *Leuchtkraft* leitet er mit Hilfe einer *statistischen Interpolationsformel* aus den *Eigenbewegungen* und den *scheinbaren Helligkeiten* dieser Sterne ab, wie sie von KAPTEYN angegeben wurde. Dadurch sind die Leuchtkräfte, also seine Eichkurven, mit großen Unsicherheiten behaftet. Auch hier reicht die Methode, wie LINDBLAD selbst sagt, wohl nur aus, die späteren Typen (G—K) statistisch nach Zwergen und Riesen zu trennen. *Beide Methoden*, diejenige der Untersuchung der Intensitätsverteilung in den Bereichen λ 3889—3907 und λ 3907 bis 3935 und diejenige der Abschätzung der Stärke der Cyanabsorption, *versagen für Sterne der Typen*

[1]) LINDBLAD, Aphys. Journ. 55, 85.
[2]) LINDBLAD, Nova Acta soc. scient. Upsaliensis IV, 6, Nr. 5.
[3]) SAMPSON, Monthly Notices 83, 174; 85, 212.

A5—Go, einem Spektralbereich, der, nach den neueren Untersuchungen über die Sternentwicklung, vielleicht einer der wichtigsten und interessantesten ist.

2. Bestimmung der Temperatur der Sterne aus der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. Die zitierten photographisch-photometrischen Arbeiten von SAMPSON bedeuten insofern einen Fortschritt gegenüber den Arbeiten von ROSENBERG, als er zur Schwärzungsmessung eine Art KOCHSches selbstregistrierendes *Mikrophotometer* verwenden konnte, während ROSENBERG auf das HARTMANNsche *Mikrophotometer* angewiesen war, mit dem *keine fadenförmigen* Spektren, wie sie ein Objektivprisma liefert — und ROSENBERG arbeitete mit Objektivprisma —, photometriert werden können (wegen der Größe des Loches im Lummer-Brodhun-Würfel). ROSENBERG mußte deshalb Aufnahmen außerhalb des Fokus machen, die immer stark von der Farbenkurve des Objektivs beeinflußt werden.

SAMPSON, der gleichfalls mit Objektivprisma arbeitete, erhielt durch eine Neigung der photographischen Platte um etwa 20° gegen die optische Achse des Instruments einen scharfen Fokus — also fadenförmige Spektren — von 3800 Å bis 7000 Å. Diesen ganzen Wellenlängenbereich konnte er zur Photometrierung gebrauchen. Auf jede Platte wurde Polaris als Vergleichsstern photographiert, an den dann die anderen Sterne angeschlossen wurden. Ist S_λ die Schwärzung des Sternspektrums an der Stelle λ, S_λ^0 diejenige an der gleichen Stelle im Spektrum von Polaris, so bildet er aus seinen Messungen den Ausdruck $n_\lambda = \log (S_\lambda / S_\lambda^0)$. Die *Grundannahme*, die allem Folgenden zugrunde liegt, ist die, daß für seine Platten das *Schwarzschildsche Schwärzungsgesetz* gilt, und insbesondere, daß der *Schwarzschildsche Exponent p unabhängig von der Wellenlänge λ sei*, was für einen so großen Wellenlängenbereich, wie ihn SAMPSON benutzt, sicher nicht zutrifft. Dann wird direkt

$$\text{(a)} \qquad \frac{d\, n_\lambda}{d\, \lambda} = \frac{d}{d\, \lambda} \log \left(\frac{J_\lambda}{J_\lambda^0} \right),$$

wo J_λ die Intensität des auffallenden Lichtes der Wellenlänge λ ist, und der Index o andeutet, daß J_λ für Polaris zu nehmen ist. Es handelt sich nun um den *Anschluß an den schwarzen Körper*. Unter der *effektiven Temperatur* eines Sternes, die SAMPSON aus dem Studium der S_λ als Funktion von λ gewinnen will, soll nämlich *diejenige Temperatur* verstanden werden, die *ein schwarzer Körper haben muß, damit seine spektral zerlegte Strahlung möglichst gut mit der Strahlung des Sternes übereinstimmt.*

Man darf aber die Größe J_λ nicht unmittelbar gleichsetzen der Intensität der Strahlung von der Wellenlänge λ, wie sie für eine gewisse — hier gesuchte — Temperatur aus der PLANCKschen Strahlungsformel folgt. Denn die auf die Platte auffallende Intensität J_λ rührt her von der *ganzen Oberfläche* des Sternes, ist also wesentlich beeinflußt von der *Streuung* der Strahlung in der *Atmosphäre des Sternes*, die für verschiedene Wellenlängen ganz verschieden ist. Daß eine solche Streuung merklich vorhanden ist, zeigen die Messungen von ABBOT über die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenoberfläche. SAMPSON setzt deshalb $J_\lambda = \Psi(\lambda, T) \cdot I_\lambda$, wo J_λ die Strahlung des schwarzen Körpers und $\Psi(\lambda, T)$ den Korrektionsfaktor wegen Streuung bedeutet.

Ist dann der *Verlauf* der Funktion $\frac{d}{d\lambda} [\log (\Psi \cdot I_\lambda)]$ in ihrer *Abhängigkeit von der Temperatur und die Temperatur von Polaris* bekannt, so liefert die Gleichung (a) für jeden Stern, den man mit Polaris vergleicht, die gewünschte effektive Temperatur. Die Bestimmung der Funktion $\frac{d}{d\lambda} [\log (\Psi \cdot I_\lambda)]$ bietet *prinzipielle* Schwierigkeiten, insofern als sie den Faktor Ψ enthält. Dieser kann nur aus den ABBOTschen Messungen für die Sonne gewonnen werden und muß dann von der Sonne (einem Zwergstern) auf alle anderen Sterne (also auch Riesensterne) übertragen werden. Man kann aber mit Sicherheit sagen, daß die Streuung in der Atmosphäre eines *Riesen*sternes wesentlich anders ist als in derjenigen eines *Zwerg*sternes. Weiter wird Ψ nicht nur von der *Wellenlänge*, sondern auch von der *Temperatur* abhängen. Aus den Daten für die Sonne findet man aber nur die Abhängigkeit der Streuung von der Wellenlänge und nicht auch von der Temperatur. Dazu muß SAMPSON die weitere *hypothetische* Annahme machen, daß die Temperatur und die Wellenlänge in Ψ nur in der Form $\lambda \cdot T$ vorkommen, *daß die Streuung also die gleiche sei für gleiche Werte von $\lambda \cdot T$*. Die Temperatur von Polaris endlich findet SAMPSON durch Anschluß an Capella, für die eine Temperatur von 5500° angenommen wird.

Zum Schluß seien noch die auf diesem Weg von SAMPSON erhaltenen effektiven Sterntemperaturen verglichen mit den Temperaturen von WILSING und ROSENBERG, sowie mit den theoretischen von FOWLER und MILNE.

Stern	Temperatur (Einheit 1000°) nach			Spektraltypus (Henry Draper Katalog)	Fowler und Milne
	Sampson	Wilsing	Rosenberg		
δ Orionis . .	25,0	—	46	*B6*	19,0
γ Pegasi . .	25,0	8,9	> 400	*B2*	16,0
η Urs. maj. .	25,0	—	33	*B3*	
β Persei . . .	12,8	—	12,0	*B8*	
α Andr. . . .	12,6	8,0	33	*A0*	10,0
β Arietis . .	10 3	—	16,5	*A5*	
α Can. min. .	8,3	—	7,0	*F5*	6,5
γ Cygni . . .	6,2	5,7	5,1	*F8*	
η Bootis. . .	6,0	5,0	5,5	*Go*	6,0
β Gem. . . .	4,2	4,4	3,5	*Ko*	4,5
α Bootis. . .	4,2	3,5	3,1	*Ko*	
ε Cygni . . .	4,6	4,1	3,6	*Ko*	
ε Pegasi . .	3,6	3,3	3,1	*Ko*	
α Arietis . .	4,3	3,7	2,75	*K2*	
γ Aquil. . . .	3,8	3,3	2,85	*K2*	
β Androm. .	3,3	2,9	2,65	*Mo*	3,0
α Orion . . .	3,4	2,9	2,2	*Mo*	

WILSING hat seine Temperaturen aus dem visuellen Gebiet, ROSENBERG aus dem photographischen Gebiet des kontinuierlichen Spektrums abgeleitet. Daraus erklären sich die höheren Temperaturen von ROSENBERG für die B- und A-Sterne und die tieferen für die G-, K- und M-Sterne. SAMPSON hat im wesentlichen die Stellen bei 4000 Å, 5000 Å und 6000 Å im Spektrum kombiniert, und kommt so auf Zwischenwerte der Temperaturen, die bei den B- und A-Sternen besser mit ROSENBERG, bei den G-, K- und M-Sternen besser mit WILSING übereinzustimmen. P. TEN BRUGGENCATE.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.